

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



DEGRADACION DE COMPUESTOS ORGANICOS TOXICOS  
PRESENTES EN AGUA RESIDUAL

Por

KARINA DEL ANGEL SANCHEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Ingeniería Ambiental

AGOSTO DEL 2007

**T**  
**TD745**  
**A5**  
**2007**  
**c.1**

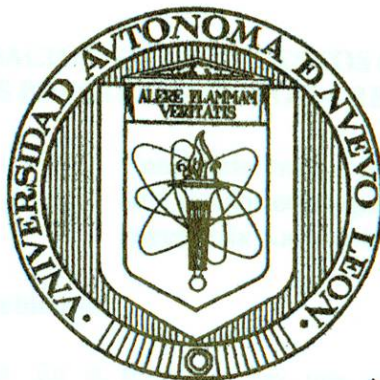


1090016901



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



T  
TD745  
A5  
2007.  
c.1

**DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS TÓXICOS  
PRESENTES EN AGUA RESIDUAL**

**Por**

**KARINA DEL ÁNGEL SÁNCHEZ**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Ingeniería Ambiental**

**AGOSTO, 2007**



## RESUMEN

**KARINA DEL ÁNGEL SÁNCHEZ**

**Fecha de graduación: Agosto, 2007**

**Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ingeniería Civil**

**Título del estudio: DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS  
TÓXICOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL**

**Número de páginas: 109**

**Candidato para el grado de Maestría  
en Ciencias con especialidad en  
Ingeniería Ambiental**

**Área de Estudio: Ingeniería Ambiental**

**Propósito y Método del Estudio:** En la actualidad hay una gran preocupación por la contaminación del agua, aunque hasta ahora se tiene una gran cantidad de procesos para la descontaminación de aguas residual industrial y municipal, no se tiene una completa potabilización de la misma, ya que permanecen trazas de contaminantes orgánicos, y/o metales pesados. Un proceso que ofrece la completa mineralización de los contaminantes orgánicos es la Fotocatálisis Heterogénea, que es un proceso complementario de los procesos existentes. Este proceso funciona mediante el uso de materiales semiconductores, los cuales pueden ser activados por efecto de la luz visible o ultravioleta para realizar su función. Las características físico-químicas son un factor importante en este tipo de materiales, para lograr una buena actividad fotocatalítica, por lo que la selección del método de síntesis es de vital importancia. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis por el método sol-gel y la caracterización a través de diversas técnicas analíticas de 3 compuestos isoestructurales,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , los cuales fueron probados como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos tóxicos presentes en agua residual como es el Azul de Metileno y 2,4 Dinitroanilina.

**Contribuciones y Conclusiones:** Mediante el método sol-gel se logró la síntesis en forma pura de los compuestos  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , los cuales fueron completamente caracterizados a través del análisis de difracción de rayos-X, del análisis de microscopía electrónica de barrido, el análisis de infrarrojo, el análisis textural, y el análisis térmico simultáneo. Además, se resolvió la estructura cristalina de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  por el método Rietveld y se determinaron los parámetros estructurales de los 3 compuestos sintetizados por el método sol-gel. La morfología de las fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  es en forma de pequeñas microfibras rectangulares del tamaño de 1 micra, mientras que la morfología de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  es en forma de pequeñas partículas de tamaño menor a 1 micra. En las pruebas fotocatalíticas se logró una degradación mayor al 80% de uno de los contaminantes orgánicos tóxicos que están presentes en agua residual como es el Azul de Metileno, lo anterior ocurrió cuando se utilizó  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  calcinadas a 600°C en presencia de radiación ultravioleta. En particular, en este trabajo se encontró que la estructura cristalina de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , y la presencia de zirconio influyeron de manera positiva en la reacción de degradación de Azul de Metileno. Finalmente, se determinó que los procesos de degradación fotocatalítica, llevados a cabo en este trabajo, siguen un modelo cinético de una reacción de primer orden.

**Firma del Director de Tesis**

**Firma del Co-Director de Tesis**



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

## COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

Tesista: KARINA DEL ÁNGEL SÁNCHEZ

Tema de la tesis: DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS  
ORGÁNICOS TÓXICOS PRESENTES EN  
AGUA RESIDUAL

Este documento certifica la corrección DEFINITIVA  
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico,  
metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales:

(NINGUNA ADICIONAL)

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez

Justino  
M.I. JUSTINO CÉSAR GONZÁLEZ ALVAREZ  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Ciudad Universitaria, a 10 de AGOSTO de 2007.





# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS TÓXICOS PRESENTES  
EN AGUAS RESIDUALES

**M. I. JUSTINO C. GONZÁLEZ ÁLVAREZ**

**Sub-Director de Estudios de Posgrado  
de la Facultad de Ingeniería Civil**

**Presente.-**

Distinguido Ing. González:

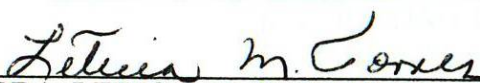
Por este medio comunico a usted, que la **QBP. Karina del Ángel Sánchez**, pasante de la maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis titulado: **"DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS TÓXICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES"**, por lo que no existe inconveniente alguno para atender la solicitud de Examen de Grado con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra Institución, he de agradecerle pasar las instrucciones necesarias para el trámite correspondiente.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me es grato despedirme, quedando a sus apreciables órdenes.

**ATENTAMENTE**

**"Alere Flammam Veritatis"**

**Monterrey, N. L., a 19 de Julio de 2007**

  
**DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA**  
**DIRECTORA DE TESIS**

  
**DR. ISAIAS JUÁREZ RAMÍREZ**  
**CO-DIRECTOR DE TESIS**



## **"DEGRADACION DE COMPUESTOS ORGANICOS TOXICOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL"**

Ing. Justino C. González Álvarez, M. I.  
Sub-director de Estudios de Posgrado  
Facultad de Ingeniería Civil  
Universidad Autónoma de Nuevo León

Aprobación de la tesis:

Estimado Ing. González Álvarez



---

**DR. ISAIAS JUAREZ RAMIREZ**  
Evaluador



---

**ING. JUSTINO CESAR GONZALEZ ALVAREZ M. en I.**  
Evaluador



---

**M.I. JUSTINO CESAR GONZALEZ ALVAREZ**  
Subdirector de Estudios de Posgrado



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**Ing. Justino C. González Álvarez, M. I.**  
**Sub-director de Estudios de Posgrado**  
**Facultad de Ingeniería Civil**  
**Universidad Autónoma de Nuevo León**

Estimado Ing. González Álvarez

En atención al oficio, en el que se me designa como evaluador de la tesis **“Degradación de Compuestos Orgánicos Tóxicos Presentes en Agua Residual”** que presenta la **QBP. Karina del Ángel Sánchez**, como requisito parcial para la obtención del grado de **Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, tengo a bien informarle que he leído y evaluado la calidad de la tesis, considerándola como **APROBADA**.

Sin otro particular, me despido, enviándole un cordial saludo y quedando a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

ATENTAMENTE

**“ALERE FLAMMAM VERITATIS”**

Monterrey, N. L. a 16 de agosto de 2007

---

Dr. Isaías Juárez Ramírez  
Evaluador de tesis de Maestría

**Ing. Justino César González Álvarez, M. en I.**  
**Subdirector de Estudios de Posgrado**  
**Facultad de Ingeniería Civil**  
**Universidad Autónoma de Nuevo León**

Estimado Ing. González Álvarez:

En atención a su oficio, en el que me informa que he sido designado como Evaluador de la tesis **"DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS TÓXICOS PRESENTES EN AGUS RESIDUALES"**, que presenta la **Q.B.P. KARINA DEL ANGEL SANCHEZ**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, comunico a Usted que he leído y evaluado la calidad de dicha tesis, considerándola como **APROBADA.**

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

**ATENTAMENTE**



**Ing. Justino César González Álvarez, M. en I.**  
**Evaluador de Tesis de Maestría**



## **AGRADECIMIENTOS**

***Dios mío, gracias, por no soltarme de tu mano en los momentos difíciles y darme señales de que existes.***

***A mis padres, Ageo y Octavia, por todo su apoyo incondicional, por todos sus valiosos consejos y lo vuelvo a reiterar, gracias por enseñarme a ser independiente.***

***A mis hermanos, Elí, Ariel, Ma. Magdalena, Ma. Rosalba, Sandra, Jesús, Ageo y Zolia Flor, por su apoyo en todo momento.***

***Dra. Letty Torres, gracias por todo el apoyo recibido para sacar este trabajo, por los valiosos consejos y paciencia, pero sobre todo, por su ejemplo; mi admiración.***

***Dr. Isaías Juárez, gracias, por su valiosa ayuda y paciencia.***

***Sra. Hortensia y Sra. Bertha, del Instituto de la Mujer de San Nicolás, gracias por sus valiosos consejos, y su valiosa colaboración para conseguir esta beca de maestría.***

***A mis compañeros, Dra. Lorena, Dr. Arquímedes, Elvira, Crísty, Ma. Elena, Lilia, Xiomara, Sergio, Francisco y Miguel, por su apoyo en todo, que me hicieron sentir como en casa.***

***Al Proyecto Multidisciplinario (SEP-CONACYT) D-42910R.***

# ÍNDICE

	Página
<b>CAPÍTULO 1</b>	
INTRODUCCIÓN	2
1.1 Generalidades	2
1.2 Antecedentes	8
1.2.1 Análisis crítico de la bibliografía	9
Hipótesis	17
Justificación	19
Objetivo general	20
Objetivos específicos	20
<b>CAPÍTULO 2</b>	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
2.1. Síntesis de los materiales	23
2.2. Síntesis de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	24
2.2.1. Método sol-gel de $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	24
2.2.2. Método sólido de $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	25
2.3. Síntesis de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_2\text{O}_7$	26
2.3.1. Método sol-gel de $\text{Na}_2\text{ZrTi}_2\text{O}_7$	26
2.4. Síntesis de la fase $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	27
2.4.1. Método sol-gel de $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	28
2.5. Caracterización de los materiales	29
2.5.1. Difracción de rayos X en polvo	29
2.5.2. Análisis térmico gravimétrico	30
2.5.3. Análisis elemental	31
2.5.4. Análisis de superficie por medio de BET	32
2.5.5. Análisis de espectroscopía de rayos X (EDS)	33

*“La sabiduría suprema es tener sueños bastante grandes para no perderlos de vista mientras se persiguen”. William Faulkner*

# ÍNDICE

	Página
<b>CAPÍTULO 1</b>	
INTRODUCCIÓN	2
1.1 Generalidades	2
1.2 Antecedentes	8
1.2.1 Análisis crítico de la bibliografía	9
Hipótesis.	17
Justificación.	19
Objetivo general.	20
Objetivos específicos.	20
<b>CAPÍTULO 2</b>	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
2.1. Síntesis de los materiales	23
2.2. Síntesis de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	24
2.2.1. Método sol-gel de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	24
2.2.2. Estado sólido de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	25
2.3. Síntesis de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	26
2.3.1. Método sol-gel de $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	26
2.4. Síntesis de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	28
2.4.1. Método sol-gel de $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	28
2.5. Caracterización de los materiales	29
2.5.1. Difracción de rayos x en polvos	29
2.5.2. Análisis térmico simultáneo	30
2.5.3. Análisis infrarrojo	31
2.5.4. Análisis textural (método BET)	32
2.5.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	32
2.5.6. Espectroscopía ultravioleta-visible	33



2.5.7. Degradación fotocatalítica	34
2.5.7.1 Pruebas de adsorción	34
2.5.7.2 Pruebas fotocatalíticas con luz UV	35

### CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 Síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	37
3.1.1 Síntesis y caracterización por rayos-x de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	38
3.1.2 Análisis de difracción de rayos-x de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	39
3.1.3 Análisis de microscopía electrónica de Barrido (MEB) de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	41
3.1.4 Análisis de infrarrojo (IR) de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	42
3.1.5 Análisis térmico simultáneo (ATD/ATG) de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	43
3.1.6 Refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	46
3.1.7 Síntesis y caracterización de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por reacción en estado sólido	52
3.1.8. Análisis de difracción de rayos-x de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por estado sólido	53
3.1.9. Análisis de microscopía electrónica de barrido de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por reacción en estado sólido	55
3.1.10. Análisis de área superficial de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel y reacción en estado sólido	56
3.1.11. Análisis de energía de banda prohibida de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel	57
3.1.12. Pruebas fotocatalíticas de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por el método sol-gel en la degradación de Azul de Metileno	58

3.2 Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades fotocatalíticas de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por el método sol-gel	61
3.2.1 Análisis de difracción de rayos-x de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	61
3.2.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por el método sol-gel	63
3.2.3 Análisis de infrarrojo de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	64
3.2.4 Análisis térmico de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	65
3.2.5 Refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	66
3.2.6 Análisis de área superficial de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por el método sol-gel	69
3.2.7 Análisis de energía de banda prohibida de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por el método sol-gel	70
3.2.8 Pruebas fotocatalíticas de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por el método sol-gel en la degradación de Azul de Metileno	70
3.2.9 Pruebas fotocatalíticas de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por el método sol-gel en la degradación de 2,4-DNA	74
3.3. Síntesis y caracterización de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ por el método sol-gel	78
3.3.1 Análisis de difracción de rayos-x de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	78
3.3.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por el método sol-gel	79
3.3.3 Análisis IR de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por sol-gel	80
3.3.4 Termograma ATD/ATG de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por el método sol-gel	81
3.3.5 Refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por sol-gel	82
3.3.6 Análisis de área superficial de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada	

por el método sol-gel	86
3.3.7 Análisis de energía de banda prohibida de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por el método sol-gel	87
3.3.8 Pruebas fotocatalíticas de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por el método sol-gel en la degradación de Azul de Metileno	87
3.3.9. Pruebas fotocatalíticas de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por el método sol-gel en la degradación de 2,4-Dinitroanilina.	90
3.4. Comparación de la eficiencia fotocatalítica entre las 3 fases isoestructurales, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizadas por sol-gel	94
<b>CAPÍTULO 4</b>	98
<b>CONCLUSIONES</b>	98
<b>REFERENCIAS</b>	102



## Lista de Figuras

	Página
<b>Figura 1-1.</b> Estructura cristalina de túneles rectangulares	12
<b>Figura 1-2.</b> Diagrama de fases de $\text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$	13
<b>Figura 1-3.</b> Diagrama de fases del sistema $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$	14
<b>Figura 2-1.</b> Diagrama de la síntesis por sol-gel de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	21
<b>Figura 3-1.</b> Difractograma de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel a diferentes temperaturas.	39
<b>Figura 3-2.</b> Difractograma de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ preparada por sol-gel con isopropóxido de titanio y butóxido de titanio	40
<b>Figura 3-3.</b> Micrografías de MEB del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel usando isopropóxido de titanio como precursor	42
<b>Figura 3-4.</b> Análisis de IR de la muestra elaborada por sol-gel utilizando como precursores a) Isopropóxido de titanio, y b) Butóxido de titanio	43
<b>Figura 3-5.</b> Termograma del compuesto $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel	45
<b>Figura 3-6.</b> Refinamiento por el método Rietveld del compuesto $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel	47
<b>Figura 3-7.</b> Estructura cristalina de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	52
<b>Figura 3-8.</b> Difractograma de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por estado sólido a diferentes temperaturas	54
<b>Figura 3-9.</b> Micrografías de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a $950^\circ\text{C}$ sintetizado por estado sólido	55
<b>Figura 3-10.</b> Evolución de la concentración de Azul de Metileno en la reacción de degradación con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel	59
<b>Figura 3-11.</b> Gráfico del modelo cinético de la degradación de Azul de Metileno con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel	60
<b>Figura 3-12.</b> DRX del compuesto $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel	62
<b>Figura 3-13.</b> Micrografías de MEB del $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizado por el	

método sol-gel usando isopropóxido de titanio como precursor	63
<b>Figura 3-14.</b> Espectro de IR de una muestra fresca y otra calcinada a 800°C de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	64
<b>Figura 3-15.</b> Análisis térmico simultáneo de una muestra fresca de $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	66
<b>Figura 3-16.</b> Difractogramas del refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ . Los factores residuales convencionales como consecuencia del refinamiento fueron $R_{wp} = 26.5$ y $R_{exp} = 16.2$	67
<b>Figura 3-17.</b> Comportamiento de fotocatalisis de Azul de Metileno por el método sol-gel del compuesto $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	72
<b>Figura 3-18.</b> Gráfico del modelo cinético que sigue una reacción de primer orden en la degradación de Azul de Metileno con $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel y calcinado a 400°C y 600°C	73
<b>Figura 3-19.</b> Evolución de la concentración de 2,4-Dinitroanilina en la reacción de degradación $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel	75
<b>Figura 3-20.</b> Gráfico del modelo cinético que sigue una reacción de primer orden en la degradación de 2,4-Dinitroanilina con $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel y calcinado a 400°C y 600°C	76
<b>Figura 3-21.</b> DRX de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por el método sol-gel	79
<b>Figura 3-22.</b> Micrografías de SEM de $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por el método sol-gel	80
<b>Figura 3-23.</b> Espectro de análisis IR de una muestra fresca y calcinada a 800°C de $\text{Ba}_3\text{Li}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por sol-gel	81
<b>Figura 3-24.</b> Termograma DTA/TGA de la muestra fresca de $\text{Ba}_2\text{Li}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por el método sol-gel	82
<b>Figura 3-25.</b> Patrones de DRX calculado y teórico para la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ refinada por el método Rietveld. Los parámetros convencionales residuales del refinamiento fueron los siguientes: $R_{wp} = 9.61$ y el $R_{exp} = 8.18$	83
<b>Figura 3-26.</b> Estructura cristalina de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por sol gel. Los átomos de Litio están ocupando parcialmente posiciones del Titanio, mientras que los átomos de Bario se encuentran localizados dentro de los túneles rectangulares a lo largo del eje "y"	85



<b>Figura 3-27.</b> Evolución de la concentración de Azul de Metileno en la reacción de degradación $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por el método sol-gel	88
<b>Figura 3-28.</b> Gráfico del modelo cinético que sigue una reacción de primer orden en la degradación de Azul de Metileno con $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por el método sol gel y calcinado a $400^\circ\text{C}$ y $600^\circ\text{C}$	89
<b>Figura 3-29.</b> Evolución de la concentración de 2,4-Dinitroanilina en la reacción de degradación $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por el método sol-gel	91
<b>Figura 3-30.</b> Gráfico del modelo cinético que sigue una reacción de primer orden en la degradación de 2,4-Dinitroanilina con $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por el método sol-gel y calcinado a $400^\circ\text{C}$ y $600^\circ\text{C}$	92

## Lista de Tablas

	Página
<b>Tabla I.</b> Parámetros estructurales de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	47
<b>Tabla II.</b> Posiciones atómicas de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	48
<b>Tabla III.</b> Distancias de enlace y ángulos de los átomos de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	49
<b>Tabla IV.</b> Área superficial de las muestras calcinadas de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel	57
<b>Tabla V.</b> Valores de energía de banda prohibida de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel	58
<b>Tabla VI.</b> Parámetros cinéticos degradación de Azul de Metileno con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel	60
<b>Tabla VII.</b> Comparación de los parámetros de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtenidos por el método Rietveld	68
<b>Tabla VIII.</b> Parámetros estructurales de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por sol-gel	69
<b>Tabla IX.</b> Área superficial de las muestras calcinadas de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel	69



<b>Tabla X.</b> Valores de energía de banda prohibida de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel	70
<b>Tabla XI.</b> Parámetros cinéticos degradación de Azul de Metileno con $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel	73
<b>Tabla XII.</b> Parámetros cinéticos en la degradación de 2,4-Dinitroanilina con $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel.	76
<b>Tabla XIII.</b> Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	84
<b>Tabla XIV.</b> Posiciones atómicas obtenidas del refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por sol-gel	84
<b>Tabla XV.</b> Área superficial de las muestras calcinadas de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por el método sol-gel	86
<b>Tabla XVI.</b> Valores de energía de banda prohibida de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por el método sol-gel	87
<b>Tabla XVII.</b> Parámetros cinéticos degradación de Azul de Metileno con $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por sol-gel	90
<b>Tabla XVIII.</b> Parámetros cinéticos degradación de 2,4-Dinitroanilina con $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por sol-gel	93
<b>Tabla XIX.</b> % Adsorción y % degradación de la reacción de degradación fotocatalítica de Azul de Metileno con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizados por sol-gel	94
<b>Tabla XX.</b> Comparación de los valores de área superficial y $E_g$ de las fases $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizados por sol-gel	95
<b>Tabla XXI.</b> Parámetros cinéticos de la reacción de degradación fotocatalítica de Azul de Metileno con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizados por sol-gel	96

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

#### 1.1- Generalidades

La contaminación del agua, el aire y el suelo constituye un serio problema mundial en las ultimas décadas, propiciando daños en la salud tanto de los seres humanos como de los animales, pues de toda el agua que existe en el mundo, sólo un mínimo es **agua potable** y la mayor parte de esta agua está **contaminada** por descargas de agua industrial y municipal. Normalmente el agua potable se distribuye para las diferentes actividades que requiere el ser humano y dentro de las actividades que requieren mayor cantidad de agua son la agricultura y la generación de energía, esta última a través de plantas hidroeléctricas [1-3].

En general, los procesos de descontaminación del agua han adquirido gran importancia en los últimos años, por lo que actualmente existe una gran cantidad de plantas tratadoras de agua residual, utilizando diferentes procesos. La calidad del agua



tratada, depende de los contaminantes que contenga y del tratamiento al que haya sido sometida el agua residual antes de ponerse en contacto con el agua superficial.

Entre los procesos de limpieza ambiental más usados, se pueden señalar, desde los basados en procesos físicos sencillos, como la sedimentación, en los cuales se deja que los contaminantes se depositen en el fondo por gravedad, hasta complicados procesos químicos, como coagulación-floculación, precipitación química, oxidación-reducción, reducción electrolítica, intercambio iónico, osmosis inversa y algunos procesos biológicos, donde se usan microorganismos que se nutren con diversos compuestos que contaminan el agua. Los flóculos que se forman por agregación de microorganismos se separan en forma de lodos. Sin embargo, el uso de estos métodos en el tratamiento de efluentes contaminados ha mostrado fuertes limitaciones, relacionadas con la efectividad y generación de productos secundarios (tóxicos y de costosa eliminación), para purificar cantidades importantes de los residuos, tanto orgánicos como inorgánicos, de las diversas operaciones industriales y municipales. Los compuestos orgánicos que son peligrosos para la salud son producidos por el hombre y su existencia se ha incrementado durante el último siglo, provocando que la calidad del agua se vea afectada, principalmente por el agua residual que se vierte indiscriminadamente.



Los contaminantes más comunes, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, reportados en la bibliografía, presentes en el agua residual son: a) los metales pesados, asociados a las operaciones de minería y fundición, b) los clorofenoles y fungicidas de las fábricas de papel, c) los insecticidas de las fábricas de pesticidas, d) diferentes compuestos químicos orgánicos de la industria química, d) las sustancias radiactivas de las plantas de energía nuclear, e) el petróleo a la industria a la petroquímica y también los f) colorantes y pigmentos orgánicos utilizados por la industria textil, que contienen un considerable cúmulo de colorantes azo y que son, al igual que las aminas aromáticas, compuestos altamente carcinógenos [4-7].

Por otro lado, el conocimiento de la estructura de los compuestos contaminantes mencionados anteriormente coadyuvaría a predecir su destino en los organismos vivos y en el medio ambiente. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) son especialmente útiles como pre-tratamiento, antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un "pulido" del agua antes de la descarga a los cuerpos receptores [8-10].

Los procesos fotocatalíticos que son considerados dentro de las TAO's, han sido investigados y utilizados como tecnologías

complementarias (a los procesos químicos, fisicoquímicos y biológicos ya existentes de descontaminación) y eficientes tanto para el tratamiento del agua como para el suelo y el aire [11-20].

Esta tecnología se basa en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, logrando la mineralización completa de la materia orgánica, así como la remoción de metales pesados. Cuando sus concentraciones son muy bajas (y aún tóxicas), no se forman subproductos de reacción, eliminan efectos sobre la salud de los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro, lo cual hasta ahora no ha sido posible por ningún otro método alternativo. Adicionalmente esta tecnología ha sido explorada para la conversión del agua, con el propósito de generar hidrógeno gas como fuente alterna de energía [21-30].

Los procesos fotocatalíticos y catalíticos son similares; en ambos las reacciones superficiales son del tipo redox, sólo que en el caso de la fotocatalisis, este proceso de óxido-reducción es desencadenado principalmente por la acción de la luz sobre el catalizador con propiedades semiconductoras. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en utilizar un sólido semiconductor (normalmente de banda ancha) que es capaz de adsorber directa o indirectamente energía radiante (visible o UV) igual o superior a su banda de energía prohibida. La etapa inicial



del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor, los cuales permiten que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción. Cuando un fotón con una energía que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor,  $E_g$ , incide sobre éste, se promueve un electrón, "e<sup>-</sup>" de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco,  $h^+$ , en la primera banda.

El proceso de recombinación electrón-hueco (a través del cual se libera calor), puede ocurrir tanto en el interior de la partícula del semiconductor como en su superficie y se encuentra compitiendo con el proceso de transferencia electrónica interfacial. Es importante señalar que la recombinación no es deseable, ya que disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor [31-32]. Evitar este proceso constituye un área de investigación relevante tanto en fotocátalisis heterogénea, como en otras funciones típicas de los semiconductores.

El empleo de materiales semiconductores activados por efecto de la luz ha permitido llevar a cabo acciones como es la degradación de **contaminantes orgánicos** presentes en el agua residual y, además, la **conversión del agua en hidrógeno y oxígeno** [21,25].



Uno de los materiales semiconductores **extensamente estudiado** en la década pasada es el **TiO<sub>2</sub>**. Este óxido comercial presenta una gran variedad de aplicaciones, incluyendo su uso como fotocatalizador en múltiples reacciones en soluciones acuosas y aire. Por lo que la investigación de nuevos materiales con mayor actividad que el TiO<sub>2</sub> ha sido una de las áreas más activas en la fotocatálisis heterogénea [33-36].

Otros materiales semiconductores muy prometedores son los compuestos cerámicos con estructuras de túneles rectangulares y con fórmula general  $M_2Ti_6O_{13}$  ( $M = Na, Li, K, Cs$ ),  $Na_2ZrTi_5O_{13}$  y  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  [37-45]. Estos materiales son de gran interés por sus propiedades físico-químicas, sus características físicas y estructurales, como es su morfología, su área superficial, su porosidad, su energía de banda prohibida ( $E_g$ ), y su estructura cristalina. Algunos de estos materiales ya han sido probados en reacciones fotocatalíticas para la conversión de agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, en la degradación de contaminantes orgánicos como la 2,4-Dinitroanilina y en la remoción de metales pesados. Además de sus propiedades fotocatalíticas, algunos de estos compuestos, en particular el  $Na_2Ti_6O_{13}$  han sido ampliamente estudiados, por sus diversos usos en procesos de intercambio iónico, como capacitores cerámicos y como electrodos sensores de gases, entre otros [46-50].

Recientemente se han reportado algunos trabajos relacionados con la degradación de compuestos orgánicos tóxicos, como es la **2,4, Dinitroanilina** y la reducción de metales pesados como el **Cromo, Cadmio y Arsénico**, entre otros, así como la degradación de colorantes como es el **Azul de metileno**, todos estos contaminantes presentes en agua residual. Estos compuestos han sido tratados por el proceso de la **fotocatálisis heterogénea**, en donde el efecto de degradación ha sido inducido por luz visible y luz ultravioleta [37-45,51-55].

Con base en lo anterior y en el potencial mostrado por los compuestos semiconductores con estructuras de túneles rectangulares, ha surgido el interés de continuar estas investigaciones; por lo que se, plantea estudiar en esta tesis, las reacciones fotoinducidas de degradación de Azul de Metileno en solución acuosa, utilizando estos materiales para comparar la influencia de pequeñas variaciones cristaloquímicas en la eficiencia de la reacción.

### **1.2.- Antecedentes.**

Como se comentó en la sección anterior, se ha detectado que en todo el mundo las **principales fuentes de contaminación** son generadas por descargas de agua residual industrial y municipal. Este hecho es alarmante, debido a que la mayor cantidad del agua

---



potable se utiliza para la agricultura, y la vida acuática. Por esa razón, es importante tratar el agua contaminada buscando su mineralización completa a través de distintos métodos de descontaminación y/o métodos complementarios [56-61].

Entre estos métodos se puede mencionar a la **fotocatálisis heterogénea**, el cual es un **método complementario** de los métodos convencionales de descontaminación. La fotocátalisis heterogénea es un proceso de óxido-reducción que se desencadena principalmente por la acción de la luz sobre el catalizador con propiedades semiconductoras, demostrando que la interacción entre la radiación de UV y un catalizador semiconductor que tiene un fuerte potencial para la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos en agua residual industrial.

### 1.2.1 Análisis crítico de la bibliografía

Dentro de los parámetros relevantes en los **procesos fotoinducidos**, se encuentran la **manufactura y diseño del semiconductor cerámico** para su función como catalizador. El método de preparación de estos materiales es determinante para controlar sus **características texturales**, su **área superficial específica**, su **porosidad**, su **distribución de tamaño de partícula**, su **grado de cristalinidad**, su **microestructura** y su **pureza**; todos los cuales son parámetros que influyen



significativamente en la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas. La **estructura cristalina** del fotocatalizador es otro factor importante que debe considerarse para **establecer correlaciones** con la eficiencia de la reacción, que permitan generar nuevos conocimientos cristaloquímicos para proponer la síntesis de nuevos materiales con actividades fotocatalíticas superiores [21-43,62-70].

El **método sol-gel** es un proceso muy eficaz para la obtención de catalizadores, **materiales semiconductores**, con diversas aplicaciones. Esta técnica fue desarrollada en Alemania en los años 30's, esta técnica involucra la hidrólisis de alcóxidos. La estructura final del material depende de varios parámetros tales como: el **pH de reacción**, la **estabilidad de los reactivos**, la **cantidad de agua**, la **temperatura de reflujo** y la **naturaleza de los alcóxidos** [35,40,71].

Las propiedades texturales de un **material semiconductor** son de gran importancia para la fotocatalisis heterogénea. El área superficial y el tamaño de poro determinan la accesibilidad de los sitios activos. La producción de polvos con grandes áreas superficiales es una de las múltiples ventajas que presenta el método sol-gel. Un polvo fino es más reactivo que el mismo material en volumen. El método de preparación afecta las

propiedades fisicoquímicas de los sólidos y éstas, a su vez, afectan la actividad catalítica.

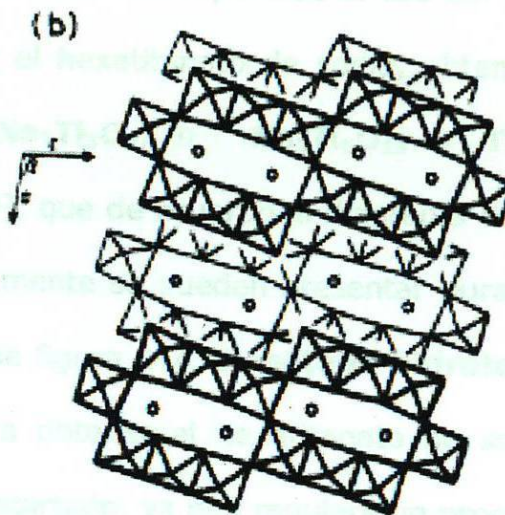
Se ha observado que ligeras alteraciones en la **estructura cristalina** pueden modificar por completo las propiedades fotocatalíticas de los materiales. La actividad fotocatalítica de los materiales altamente cristalinos prácticamente libres de defectos está gobernada principalmente por su área superficial [72].

Los defectos estructurales en los materiales cristalinos pueden actuar como centros de recombinación capaces de disminuir la movilidad de los pares hueco-electrón. Las áreas superficiales grandes no garantizan por si mismas altas actividades para materiales con deficiencias cristalinas.

Uno de los semiconductores más estudiado y que actualmente es comercializado con gran éxito es el  $\text{TiO}_2$  Degussa (P-25) (38) [33-36]. Este material se activa con la luz UV, sin embargo, lo ideal es el uso de un material que se active con la luz visible de la radiación solar, lo cual no ocurre con el óxido de titanio; razón por la cual, existen múltiples investigaciones relacionadas con el uso de nuevos materiales semiconductores que puedan ser activados con luz visible y que presenten altas eficiencia fotocatalíticas [21-43].



Dentro de estos materiales semiconductores se encuentran los **hexatitanatos de metales-alkalinos** con formula ( $M_2Ti_6O_{13}$ )  $M= Na, K, Li$ , cuya estructura cristalina es monoclinica con túneles rectangulares, como puede verse en la Fig. 1



**Figura 1-1. Estructura cristalina de túneles rectangulares.**

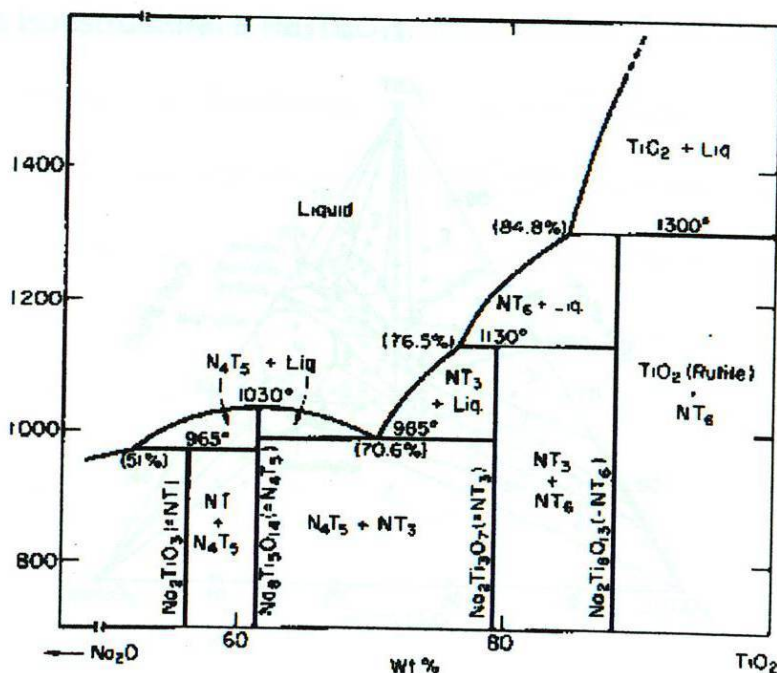
Este tipo de semiconductores han sido reportados en la bibliografía como buenos catalizadores. Se ha reportado que su **actividad fotocatalítica** depende del área superficial, la porosidad y sus sitios activos ácidos y básicos. En particular, el hexatitanato de sodio,  **$Na_2Ti_6O_{13}$** , preparado por el método de reacción en el estado sólido, ha sido considerado de gran interés por su fotoactividad en la conversión del agua en  $H_2$  y  $O_2$  [46-50].

La reacción en estado sólido es el método más común para sintetizar los hexatitanatos, sin embargo en años recientes, Torres-Martínez y Col., han sintetizado estos materiales a través de métodos alternos como es el método sol-gel. Se ha buscado



mejorar la eficiencia de estos materiales en la degradación de compuestos orgánicos, encontrándose mejores resultados con los materiales sintetizados por el método sol-gel [37-39].

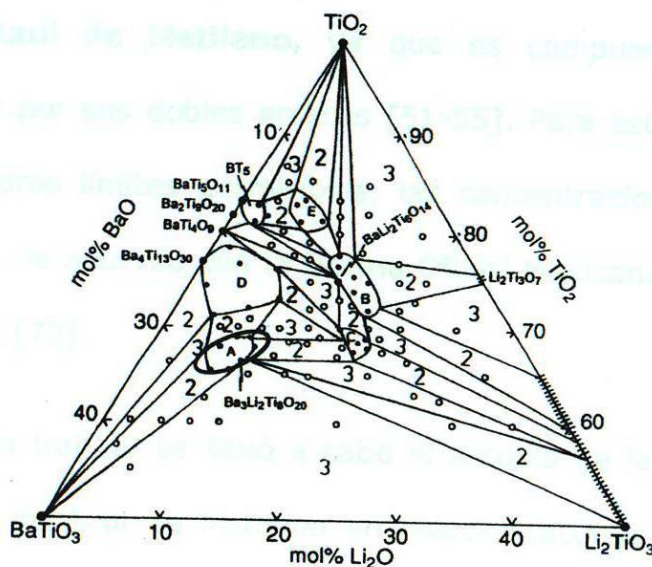
Otros investigadores han reportado el uso del método sol-gel buscando sintetizar el hexatitanato de sodio, obteniendo mezclas de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , o  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{TiO}_2$ , llamados **compositos** [46,49], que de acuerdo al diagrama de fases son las mezclas que comúnmente se pueden presentar durante la síntesis del  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , véase figura 1-2. El **método hidrotermal**, es otro método alternativo para obtener el hexatitanato de sodio de forma pura, pero se ha descartado, ya que requiere un proceso muy largo para su síntesis y, además, es muy caro [50].



**Figura 1-2. Diagrama de Fases de  $\text{TiO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{O}$**

Otro material estudiado por Torres-Martínez y Col. es el compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  con Zr con la fórmula  **$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$** , el cual ha mostrado una excelente eficiencia en la degradación fotocatalítica de colorantes de tipo azo (Azul de Metileno) [37,39].

Posteriormente Torres-Martínez y Col. estudiaron  $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$  lograron obtener cuatro fases dentro del sistema, por síntesis el proceso sol-gel obteniendo  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  con alta pureza y homogeneidad en un tiempo corto de reacción, comparado con el método reacción por estado sólido la cual es la composición ideal de una solución sólida llamada fase A, dentro del diagrama de equilibrio de fases [40-45], véase figura 1-3. La importancia de la síntesis del compuesto  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  que es la composición ideal de la solución sólida de la fase A, del diagrama de fases de  $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ , es isoestructural a  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .





Mediante estudios de difracción de rayos-X en monocristal, se resolvió que la estructura del compuesto  $\text{Ba}_3\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{16/3}\text{O}_{13}$  es isoestructural a la composición ideal de  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , y éste, a su vez, es isoestructural al  $\text{Na}_3\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Recientemente, el compuesto  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  ha sido sintetizado por el método sol-gel a pH 3 y pH 9. Estos materiales han mostrado excelentes resultados como fotocatalizadores, encontrando que las propiedades morfológicas y texturales juegan un papel muy importante, comprobando que este compuesto puede ser utilizado como semiconductor [40-43]. La interacción que existe entre la radiación de UV y un catalizador semiconductor es muy importante ya que tiene un fuerte potencial para la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos en el agua residual industrial.

Se han desarrollado varios estudios sobre la degradación del colorante **Azul de Metileno**, ya que es compuesto de difícil degradación por sus dobles enlaces [51-55]. Para este compuesto se tienen como límites permisibles, las concentraciones menores que **5 ppm**, de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana **NOM-127-SSA1-1994** [73].

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la reacción de degradación de Azul de Metileno en solución acuosa utilizando 3 diferentes fotocatalizadores, los cuales son isoestructurales entre



sí,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  y  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ . Además, se llevó a cabo la degradación de 2,4-Dinitroanilina con  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

El  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  es un óxido cerámico que ha sido utilizado para la conversión de agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , y en la degradación de 2,4-Dinitroanilina (2,4-DNA) a través de reacciones fotocatalíticas mostrando resultados muy interesantes.

El  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  es estructuralmente similar al  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , que presenta la misma estructura cristalina y también ha mostrado actividad fotocatalítica para la degradación de 2,4-DNA.

La incorporación de un agente dopante a un semiconductor para mejorar su actividad fotocatalítica es una estrategia común en la síntesis de nuevos materiales. Se ha reportado que la presencia de ciertos dopantes en el semiconductor puede mejorar su actividad fotocatalítica al introducir nuevos niveles de energía en la banda prohibida.

En este trabajo se presenta el estudio de la actividad fotocatalítica de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  en la degradación de 2,4-DNA en solución acuosa.

Los resultados obtenidos muestran que ambos materiales presentan una alta actividad fotocatalítica para la degradación de 2,4-DNA en solución acuosa.

## HIPÓTESIS

El  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  es un óxido cerámico que ha sido utilizado para la conversión de agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , y en la degradación de 2,4-Dinitroanilina (2,4-DNA) a través de reacciones fotocatalíticas mostrando resultados muy interesantes.

El  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  es isoestructural al  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ; es decir, que presenta la misma estructura cristalina, y también ha mostrado buenos resultados al ser empleado como fotocatalizador en la reacción de degradación de 2,4-DNA.

La incorporación de un agente dopante ayuda a estabilizar la estructura de fases cristalinas preparadas por métodos de química suave y, además, se ha reportado que la presencia de zirconio provoca un incremento en las propiedades fotocatalíticas de los materiales semiconductores.

Existen reportes sobre la presencia de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  al preparar Titanatos de Sodio por otros métodos de síntesis alternos a al método de reacción en estado sólido.

El método sol-gel es un método de química suave alternativo a la reacción en estado sólido, que permite obtener materiales con un



tamaño de partícula muy pequeño, lo que se traduce en una gran área superficial específica que es benéfica para incrementar la eficiencia fotocatalítica.

En el presente trabajo se llevará a cabo la preparación de 3 fases isoestructurales por el método sol-gel, buscando incrementar sus propiedades físico-químicas que permitan incrementar su actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de contaminantes orgánicos.

En particular, se trabajará en la síntesis, por el método de química húmeda sol-gel, de 3 fases que presenten la misma estructura cristalina,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  para determinar su eficiencia fotocatalítica en comparación entre ellas mismas. Posteriormente estas fases serán probadas como fotocatalizadores en las reacciones de degradación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de metanol y 2,4-Dinitrofenol, entre otros compuestos orgánicos, para evaluar su eficiencia en aguas residuales.

## JUSTIFICACIÓN

El creciente desarrollo científico-tecnológico permite en la actualidad contar con técnicas avanzadas que permiten llevar a cabo el saneamiento del agua potable. En este sentido, la síntesis de materiales semiconductores, fotocatalizadores cerámicos, con propiedades físico-químicas específicas puede ayudar al tratamiento del agua residual para su descontaminación, y proponer la fotocatálisis como un método de tratamiento complementario que permita hacer más eficiente el proceso de descontaminación del agua en combinación con los métodos hasta ahora conocidos (biológicos, químicos, fisicoquímicos, entre otros).

En particular, se trabajará en la síntesis, por el método de química suave sol-gel, de 3 fases que presentan la misma estructura cristalina,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  para determinar su eficiencia fotocatalítica en comparación entre ellos mismos. Posteriormente estas fases serán probadas como fotocatalizadores en las reacciones de degradación de Azul de metileno y 2,4-Dinitroanilina; estos últimos compuestos tóxicos están presentes comúnmente en aguas residuales.



## OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, por el método sol-gel 3 compuestos cerámicos isoestructurales, con estructuras de túneles rectangulares y comparar sus eficiencias fotocatalíticas en las reacciones de degradación de compuestos orgánicos tóxicos presentes en el agua residual.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Lograr sintetizar por el método sol-gel la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  en forma pura para su estudio en diversas reacciones fotocatalíticas.
- Caracterizar este fotocatalizador por las técnicas: difracción de rayos-x (XRD), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), Espectrofotometría de ultravioleta-visible (UV-Vis), análisis térmico (DTA/TGA), y análisis textural (BET).
- Resolver su estructura cristalina por el método Rietveld.

-Sintetizar y Caracterizar otros 2 compuestos isoestructurales al  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  como son el  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y el  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

-Realizar pruebas fotocatalíticas de los compuestos sintetizados, para degradar Azul de Metileno, y 2,4-Dinitroanilina.

-Comparar la eficiencia fotocatalítica de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sobre las reacciones de degradación de Azul de Metileno y 2,4-DNA.

-Establecer correlaciones entre las variaciones de las estructuras cristalinas de estos compuestos y sus propiedades fotocatalíticas.



## CAPITULO 2

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 2.1. Síntesis de los materiales

Se prepararon los compuestos  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  por el método sol-gel, se caracterizaron a través de diversas técnicas analíticas y se determinó su comportamiento fotocatalítico en las reacciones de degradación del compuesto orgánico Azul de Metileno y 2,4-Dinitroanilina.

El método sol-gel es un proceso químico que emplea condiciones suaves de reacción, y es considerado como un método de química suave (*soft chemistry*). Consiste en la formación de una suspensión coloidal y su posterior gelificación, a través del proceso conocido como hidrólisis-condensación. De hecho, la palabra sol-gel es una contracción de *solución-gelación*, que cobró gran auge en los años 70, cuando los métodos de química suave tomaron gran relevancia.

## 2.2. Síntesis de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

### 2.2.1. Sol-gel de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

En un matraz de 3 bocas se preparó una mezcla de Acetato de sodio (0.036mol,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) con Etanol (104.5 mol DEQ 99.99%) y 0.70 mol de agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$  DEQ). Posteriormente, con un embudo de adición, se agregó, gota a gota, una solución de Isopropóxido de titanio (0.11 mol,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  Aldrich 99.99%), manteniendo en todo momento el sistema en vigorosa agitación. Los cálculos estequiométricos se realizaron con base en la siguiente reacción:

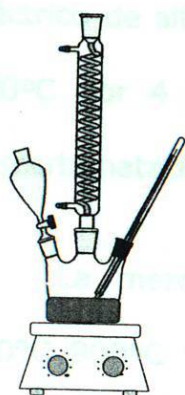


Una vez finalizada la adición de Isopropóxido de titanio, se procedió a añadir hidróxido de amonio, para fijar el pH a 9. Finalmente, la mezcla de reacción fue calentada a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  y se mantuvo en reflujo por espacio de 72 horas, Ver figura 2-1.

El gel obtenido se removió del matraz y se colocó en un vaso de precipitado que fue introducido en una estufa de secado a  $100^\circ\text{C}$  para llevar a cabo la total evaporación del agua y el alcohol

remanentes. El producto obtenido de este proceso se llama "Fresco de sol-gel" y es tratado térmicamente a 400°C, 600°C, 800°C por 8 horas, en cada caso, hasta la obtención de la fase deseada.

## SÍNTESIS POR EL MÉTODO SOL-GEL



Solvente + H<sub>2</sub>O +  
acetato metálico

Alcóxido metálico  
(40 gotas/min.)

Reflujo por 72 hrs.  
(70°C)

Agitación constante

pH 9

Envejecimiento  
(24 hrs.)

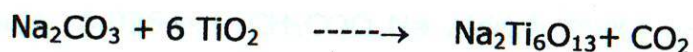
Secado a 100°C  
(72 hrs.)

Calcinación  
(400°C, 600° y 800°C)  
(8 hrs.)  
a 1.3°C/min.

Figura 2-1. Diagrama de la síntesis por sol-gel de la fase Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>

### 2.2.2. Estado sólido de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>

Se mezclaron los reactivos de partida Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Aldrich 99%) y TiO<sub>2</sub> (Aldrich 99.8%) en relación estequiométrica, los cuales fueron previamente secados a 100°C por 4 horas. Los cálculos estequiométricos se hicieron en base a la siguiente reacción:





Posteriormente en un mortero de ágata se colocó la mezcla y se agregó una pequeña cantidad de acetona para facilitar la molienda, y homogenización la misma. La molienda continúa, la completa volatilización del solvente, posteriormente se transfiere la mezcla a un crisol de platino y se colocó dentro de un horno eléctrico de alta temperatura. Inicialmente la mezcla se calentó a 800°C por 4 horas, para permitir que ocurriera el proceso de descarbonatación (eliminación de CO<sub>2</sub>).

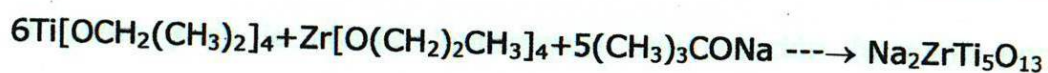
La mezcla se hizo reaccionar a diferentes temperaturas 800°C 900°C y 950°C por diferentes períodos y/o intervalos de tiempo entre 12 y 20 horas. Entre cada cambio de temperatura la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente, molida para su homogeneización y analizada por difracción de rayos-X en polvos para su caracterización. En todas las etapas de tratamiento térmico se utilizó una rampa de calentamiento de 1.3°C/min.

## **2.3. Síntesis de la fase Na<sub>2</sub>ZrTi<sub>5</sub>O<sub>13</sub>**

### **2.3.1. Sol-gel de Na<sub>2</sub>ZrTi<sub>5</sub>O<sub>13</sub>**

En un matraz de 3 bocas se preparó una mezcla de Acetato de sodio (0.036mol, CH<sub>3</sub>COO Na Aldrich 99%) con Etanol (104.5 mol DEQ 99.99% y 0.70 mol de agua destilada (H<sub>2</sub>O DEQ). Posteriormente, con un embudo de adición, se agregó gota a gota

una solución de Isopropóxido de titanio (0.11 mol,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  Aldrich 99.99%) y el isopropoxido de Zirconio  $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$  (Aldrich 99.99%), manteniendo en todo momento el sistema en vigorosa agitación. Los cálculos estequiométricos se realizaron con base en la siguiente reacción:



Una vez finalizada la adición de Isopropóxido de titanio, se procedió a añadir hidróxido de amonio para obtener un pH de 9. Finalmente, la mezcla de reacción fue calentada a una temperatura de 70°C y se mantuvo en reflujo por espacio de 72 horas. El gel obtenido se removió del matraz y se colocó en un vaso de precipitado, para luego ser introducido en una estufa de secado a 100°C, con el propósito de llevar a cabo la total evaporación del agua y el alcohol remanentes.

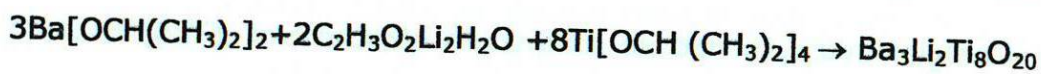
El producto obtenido de este proceso se llama "fresco de sol-gel" y fue tratado térmicamente a 400°C, 600°C y 800°C por 6 horas, cada una de las muestras fueron estudiadas por DRX para observar la evolución de la reacción. La rampa de calentamiento utilizada en todos los casos fue de 1.3°C/min.



## 2.4. Síntesis de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$

### 2.4.1. Sol-gel de $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$

Se preparó una mezcla de Isopropóxido de bario (0.026 mol), con Etanol (65.22 g). Esta mezcla se colocó en un matraz de 3 bocas y se le añadió lentamente una solución formada por Acetato de litio (0.017 moles,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}_2\text{H}_2\text{O}$  Aldrich 99.99%), Etanol (104.63 mol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  DEQ 99.99%) y Agua destilada (1.06 mol.,  $\text{H}_2\text{O}$  destilada DEQ). Posteriormente, con un embudo de adición, se agregó gota a gota una solución de Isopropóxido de titanio (0.087 mol.,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  Aldrich 99.99%) manteniendo en todo momento el sistema en vigorosa agitación. Los cálculos estequiométricos se realizaron con base en la siguiente reacción:



Una vez finalizada la adición de Isopropóxido de titanio, se procedió a añadir hidróxido de amonio puro, para fijar el pH a 9. Finalmente, la mezcla de reacción fue calentada a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  y se mantuvo en reflujo por espacio de 72 horas.

El gel obtenido se removió del matraz, se colocó en un vaso de precipitados y posteriormente se introdujo en una estufa de



secado a 100°C para llevar a cabo la total evaporación del agua y el alcohol remanentes.

El producto obtenido de este proceso se llama "fresco de sol-gel" y fue tratado térmicamente a 400°C, 600°C y 800°C por 8 horas en cada caso, hasta la formación de la fase. La rampa de calentamiento utilizada en todos los casos fue de 1.3°C/min.

## **2.5. Caracterización de los materiales.**

La caracterización de cada una de las fases sintetizadas se llevó a cabo a través del empleo de diferentes técnicas analíticas tanto de difracción como espectroscópicas. Las técnicas utilizadas en este trabajo fueron: difracción de rayos-x (DRX), análisis térmico simultáneo (DTA/TGA), análisis infrarrojo (FTIR), análisis textural (BET), microscopia electrónica de barrido, cuyas siglas en inglés, son Scanning Electron Microscopy (SEM) y espectrofotometría de UV-Visible.

### **2.5.1. Difracción de rayos x en polvos.**

En la presente tesis, la difracción de rayos X en polvos se llevó a cabo en un difractómetro Bruker AXS modelo D8 Advance. La muestra se corrió en un intervalo de 2 theta de 10 a 70 grados,

con un tamaño de paso de 0.25 grado/segundo, con detectores Vantec de alta velocidad y de centelleo.

Además, se llevó a cabo la determinación de la estructura cristalina a través del método de refinamiento Rietveld, utilizando el software del equipo Topas R13. Esta técnica consiste en un modelo matemático de mínimos cuadrados, que utiliza como referencia datos cristalográficos de un patrón de rayos x teórico, similar al de la fase analizada. Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo este análisis fueron las siguientes: 2 theta de 5 a 120 grados con un tamaño de paso de .05 grados/segundo, utilizando un detector Vantec de alta velocidad.

#### **2.5.2. Análisis térmico simultáneo.**

En el presente trabajo se llevó a cabo el análisis térmico de cada uno de los compuestos sintetizados por sol-gel; en particular, al material fresco, para determinar los distintos procesos que ocurren durante el tratamiento térmico. Los análisis se llevaron a cabo en un aparato TA-Instruments modelo STDQ-600, bajo atmósfera de Nitrógeno, y con un flujo constante de 100 ml/min. Se colocaron aproximadamente 10 mg de muestra en un crisol de platino y también una cantidad similar de alúmina como material de referencia en otro crisol de platino. Los experimentos se



realizaron aplicando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. desde la temperatura ambiente, hasta 800°C.

### **2.5.3. Análisis infrarrojo.**

A través de esta técnica es posible medir la absorción de la radiación infrarroja por grupos funcionales en compuestos orgánicos e inorgánicos, en un intervalo de número de onda que va desde 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Este tipo de radiación es absorbida por arriba de los modos de vibración molecular del compuesto.

Las frecuencias de esas vibraciones dependen de la naturaleza y de la forma en que los elementos estén enlazados entre sí, generando un espectro de infrarrojo que es característico de cada grupo funcional.

En la presente tesis se estudiaron las muestras frescas obtenidas de la síntesis por sol-gel, así como las respectivas muestras obtenidas después de la calcinación a distintas temperaturas. En el accesorio (ATR) para muestras sólidas se coloca aproximadamente 1 mg. de muestra distribuida uniformemente, para que ésta pueda ser analizada.



#### **2.5.4 Análisis textural (método BET)**

Para medir el área superficial específica de los materiales sintetizados en el presente trabajo, se empleó la técnica de adsorción de  $N_2$  utilizando, el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Se pesa aproximadamente un 1 gramo de muestra y se coloca en la celda, la cual se ajusta en la estación de desgasificación, calentando a  $300^{\circ}C$  por 1 hora. Posteriormente, la muestra se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Una vez realizado este procedimiento, se llena el tanque con nitrógeno líquido y la celda con muestra se monta en la estación de medición. El análisis se programa de temperatura ambiente con duración de 12 a 24 horas.

#### **2.5.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Para observar la morfología de los compuestos sintetizados, se empleó la microscopia electrónica DE mejor conocido como el análisis (SEM) Scanning Electron Microscope.

Al porta-muestras se le adhirió cinta de carbón, sobre la cual se depositó una pequeña cantidad de muestra y se eliminó el

exceso, posteriormente las muestras fueron recubiertas con oro. La muestra bien identificada se colocó en la cámara de vacío del microscopio electrónico de barrido para obtener imágenes de alta resolución utilizando energía menor que 20 keV. La manera en que se crea la imagen es de 1 nm o 2 nm, tiene una apariencia tridimensional y son usados completamente para enlazar su estructura superficial de la muestra. Estas muestras fueron observadas utilizando un microscopio electrónico JEOL JSM 6490 LV.

#### **2.5.6 Espectroscopía ultravioleta-visible.**

En el presente trabajo se llevó a cabo, el análisis de UV-Visible de una serie de muestras acuosas que contenían a los compuestos orgánicos contaminantes Azul de Metileno y 2, 4-Dinitroanilina para estudiar las reacciones de degradación fotocatalítica. Asimismo, mediante los espectros de absorción de las muestras sólidas y/o materiales cerámicos sintetizados se determinó la  $E_g$  (energía de banda prohibida) de cada uno de los sólidos, a través de la técnica de reflectancia difusa, utilizando para ello un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 35, con un detector de arreglo de diodos.

## **2.5.7 Degradación fotocatalítica**

### **2.5.7.1 Pruebas de adsorción**

Antes de llevar a cabo las pruebas de fotocatálisis se realizaron pruebas para determinar si los compuestos orgánicos utilizados eran absorbidos por los catalizadores en ausencia de radiación.

Para ello, se utilizó un fotoreactor, que consiste en una caja de madera cerrada y completamente oscura. Dentro de este reactor se colocó un vaso de vidrio que contenía 200ml. de solución acuosa del compuesto orgánico (a una concentración de 30 ppm).

Este proceso se efectúa por un periodo de 1 hora, para evaluar cuantitativamente la concentración de compuestos orgánicos adsorbidos, posteriormente, el vaso se conectó a un sistema de recirculación de agua, como sistema de enfriamiento, para mantener la temperatura a  $3 \pm 2^\circ\text{C}$  durante la reacción, ya que la irradiación de la solución con la luz producirá que ésta se caliente.

Desde el inicio de la reacción hasta el final, la solución se mantuvo en constante agitación. Para evaluar la velocidad de la reacción de degradación, se tomaron alícuotas cada 15 min.,



durante un tiempo de 150 min. Desde que se irradió la muestra con luz.

Una vez obtenidas todas las muestras, se llevaron a cabo análisis en un espectrofotómetro de UV-Visible. Los fotocatalizadores preparados por sol gel y tratados a diferentes temperaturas fueron estudiados en la reacción de degradación de Azul de Metileno y 2,4-Dinitroanilina.

#### **2.5.7.2 Pruebas fotocatalíticas con luz UV**

El procedimiento de fotocatálisis con luz UV es el mismo que se llevó a cabo para la absorción. Desde el inicio de la reacción hasta el final, la solución se mantuvo en constante agitación e irradiada en todo momento por medio de una lámpara de UV marca UVP modelo UVLS-28, la cual emite radiación a una  $\lambda = 254$  nm. Para evaluar la velocidad de la reacción y el avance en la degradación, se tomaron alícuotas cada 15 min., durante un tiempo de 120 min. Una vez obtenidas todas las muestras, se llevaron a analizar en un espectrofotómetro de UV-Visible.

## **CAPITULO 3**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **3.1. Síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$**

A continuación se describe en detalle la síntesis de cada uno de los 3 compuestos isoestructurales estudiados en este trabajo y que fueron sintetizados por el método sol-gel y reacción en estado sólido. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo, SEM, FTIR, DTA/TGA y UV-VIS. También los compuestos sintetizados en este trabajo fueron evaluados fotocatalíticamente en la degradación de Azul de Metileno.

### **3.1.1. Síntesis y caracterización de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método sol-gel.**

En la síntesis se trabajó por el método sol-gel para obtener el hexatitanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ), del cual no se ha reportado la síntesis en forma pura en otros métodos de química suave, pues aunque otros autores han reportado su preparación por éste y otros métodos, sólo han podido obtener mezclas de fases, este último utilizando el método de solución [38,46,49,70].

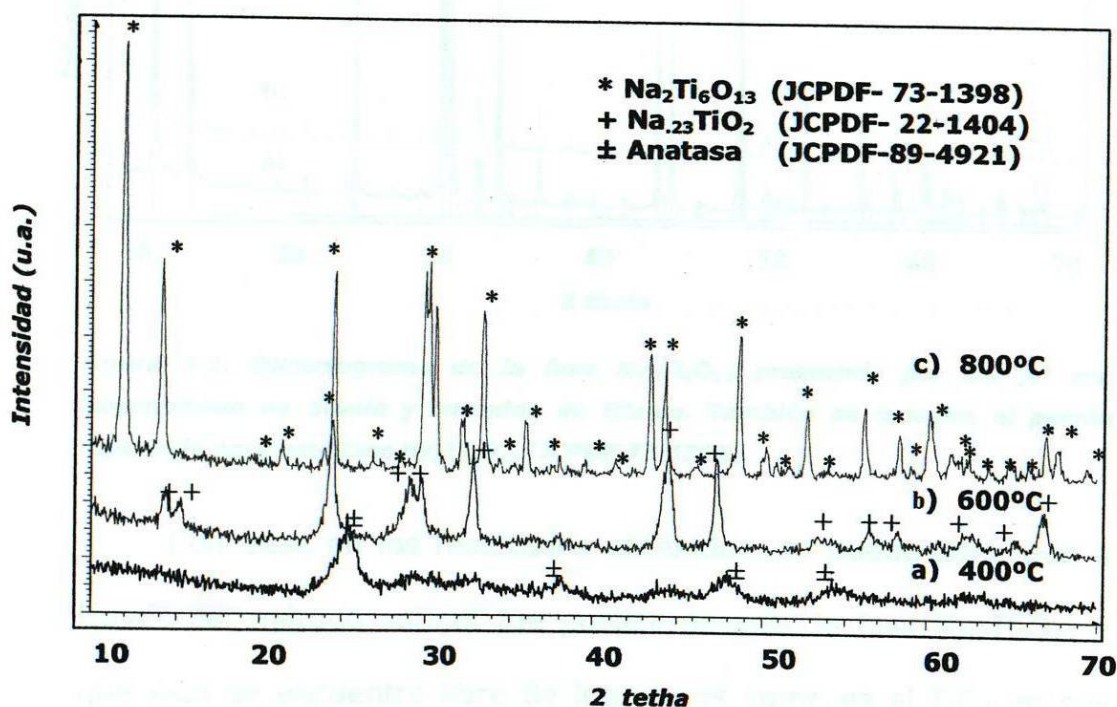
Se llevó a cabo una serie de experimentos en donde se preparó una solución de acetato de sodio en alcohol etílico (etanol) como solvente, el cual se colocó en un sistema de reflujo, posteriormente se adicionó el alcóxido de titanio por goteo, en algunos experimentos se utilizó isopropóxido de titanio en etanol y en otros se usó butóxido de titanio en butanol.

El sistema se mantuvo bajo agitación constante, y como resultado se obtuvo un gel que se dejó en reflujo por 72 hrs., a 70°C, este gel se llevó a maduración por 24 hrs. Posteriormente, el gel fue sometido a un proceso de secado a una temperatura de 100°C y fue dividido en pequeñas porciones que fueron tratadas a diferentes temperaturas para su calcinación (400°C, 600°C y 800°C), por un tiempo de 8 hrs., utilizando una rampa de calentamiento de 1.3°C/min.



### 3.1.2. Análisis de difracción de rayos-x de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método sol-gel.

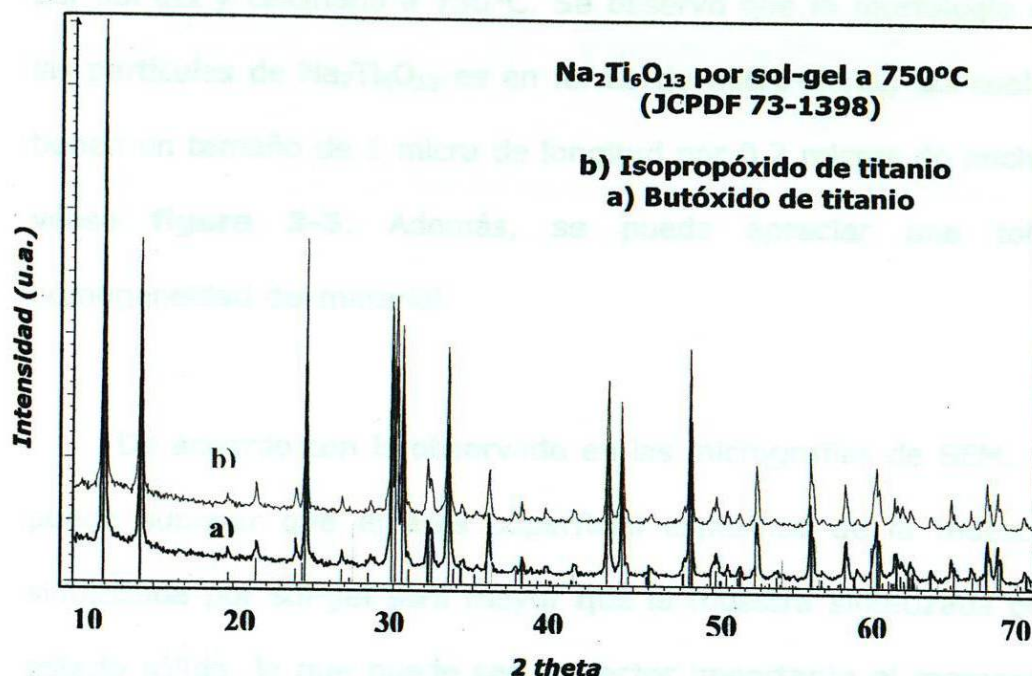
En la **figura 3-1** se pudo observar en los difractogramas que a partir de  $400^\circ\text{C}$  se comienza a formar la fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  aunque se sigue observando la presencia de otras fases. Sin embargo, cuando la muestra fue sometida a  $800^\circ\text{C}$ , se observó la presencia de la fase que se procuró sintetizar,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y también la presencia de  $\text{TiO}_2$ . La presencia de este último fue más notoria cuando se usó butóxido de titanio como precursor.



**Figura 3-1.** Difractograma de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel a diferentes temperaturas.

Con la finalidad de obtener la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  en forma pura, se decidió llevar a cabo experimentos a una temperatura menor

que 800°C y se encontró que, a 750°C, la muestra preparada con isopropóxido de titanio como precursor presentó en el difractograma únicamente la presencia de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , mientras que con butóxido de titanio se obtiene una mezcla de fases,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  más  $\text{TiO}_2$  en forma de rutilo, véase la **figura 3-2**.



**Figura 3-2.** Difractograma de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  preparada por sol-gel con isopropóxido de titanio y butóxido de titanio. También se muestra el patrón reportado para esta fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (JCPDF 73-1398).

Con base en los resultados obtenidos, se puede decir que a través del método sol-gel fue posible obtener la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y que ésta se encuentra libre de impurezas como es el  $\text{TiO}_2$  en sus diferentes formas polimórficas, rutilo o anatasa.

Con la finalidad de complementar la caracterización de la fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  se llevó a cabo el análisis por microscopía electrónica de barrido.

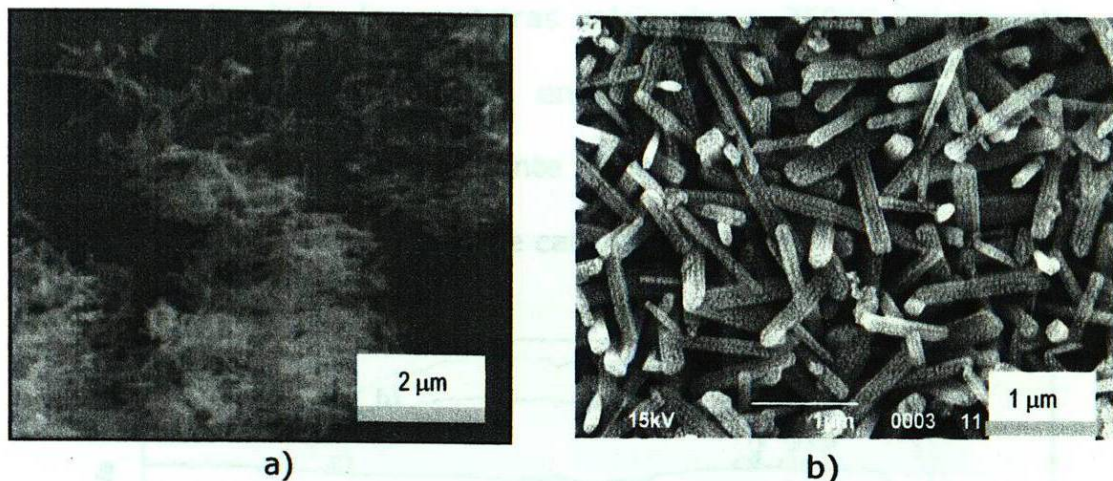


### 3.1.3. Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método sol-gel.

Se llevó a cabo el análisis de microscopía electrónica para complementar la caracterización de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por sol gel y calcinada a  $750^\circ\text{C}$ . Se observó que la morfología de las partículas de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  es en forma de micro-fibras, las cuales tienen un tamaño de 1 micra de longitud por 0.2 micras de ancho, véase **figura 3-3**. Además, se puede apreciar una total homogeneidad del material.

De acuerdo con lo observado en las micrografías de SEM, se puede suponer que el área superficial específica de la muestra sintetizada por sol-gel será mayor que la muestra sintetizada por estado sólido, lo que puede ser un factor importante al momento de utilizar este material para probarlo como fotocatalizador en la degradación de compuestos orgánicos, en soluciones acuosas.





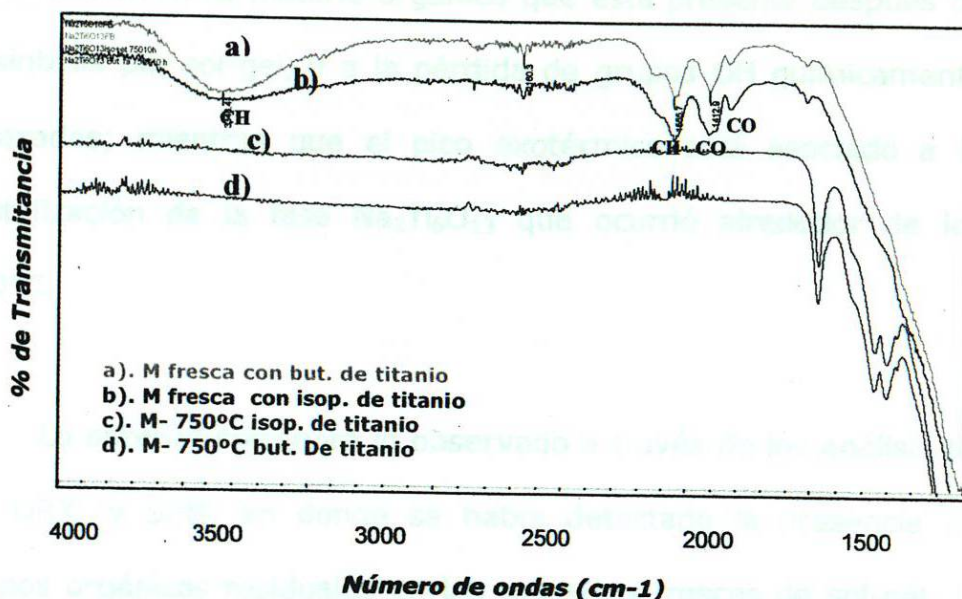
**Figura 3-3. Micrografías de SEM del  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel usando isopropóxido de titanio como precursor.**

#### **3.1.4. Análisis de infrarrojo (FTIR) de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método sol-gel.**

En la **figura 3-4**, se muestran los espectros de IR para las muestras frescas de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizadas por sol-gel y calcinadas a  $750^\circ\text{C}$ . Se puede observar claramente que las muestras frescas muestran la presencia de las bandas características de los enlaces C-H, C-O, O-H correspondientes a los grupos orgánicos residuales, ya que las muestras fueron preparadas por el método sol-gel y se utilizaron alcóxidos y solventes orgánicos.

Una situación similar se observó en cada una de las muestras frescas de sol-gel independientemente del tipo de alcóxido y alcohol orgánico utilizado.

Por otro lado, las muestras calcinadas a 750°C únicamente mostraron la presencia del enlace metal-oxígeno, un claro indicativo de que prácticamente toda la materia orgánica fue eliminada durante el proceso de calcinación.



**Figura 3-4. Análisis de IR de la muestra elaborada por sol-gel utilizando como precursores a) Isopropóxido de titanio, y b) Butóxido de titanio.**

### 3.1.5. Análisis térmico simultáneo (DTA/TGA) de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método sol-gel.

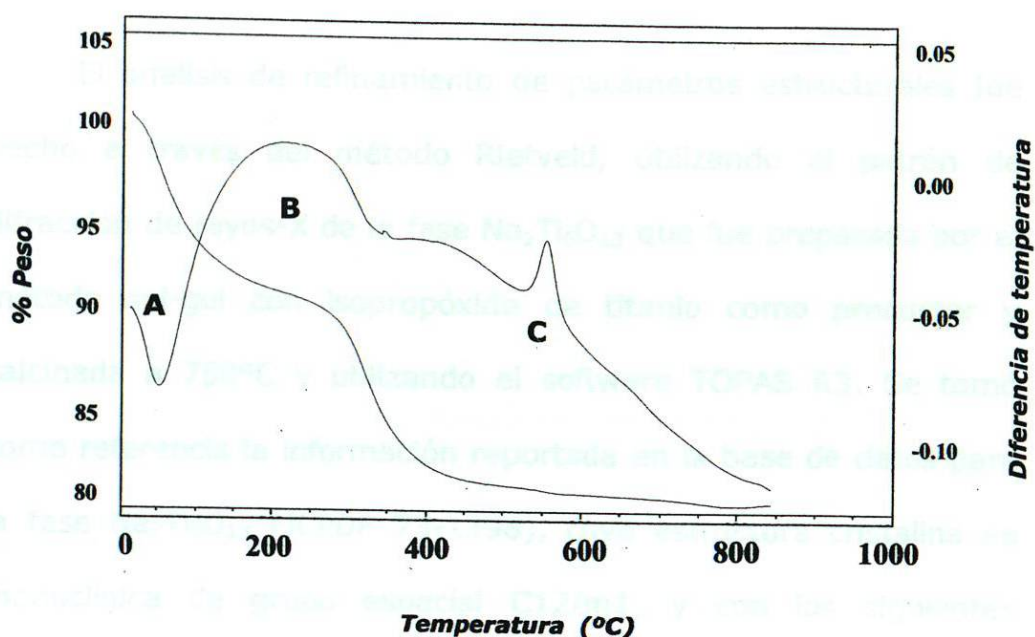
El análisis térmico realizado a las muestras frescas de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  obtenidas por el método sol-gel sirvió para conocer los diferentes fenómenos que ocurrieron durante la calcinación. En la **figura 3-5** se muestra un termograma de este análisis, donde se observa la presencia de dos picos endotérmicos (A y B) y un pico exotérmico (C).



La presencia de los picos endotérmicos está relacionada con la pérdida en peso que sufre la muestra durante el proceso de calcinación, que en total es de 25% aproximadamente y que corresponde a la eliminación de agua físicamente adsorbida, a la volatilización de la materia orgánica que está presente después de la síntesis por sol-gel, y a la pérdida de grupos OH químicamente enlazados; mientras que el pico exotérmico está asociado a la cristalización de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  que ocurrió alrededor de los  $650^\circ\text{C}$ .

Lo anterior corrobora lo observado a través de los análisis de IR, DRX, y SEM, en donde se había detectado la presencia de grupos orgánicos residuales en las muestras frescas de sol-gel, la presencia de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , respectivamente. Con los resultados obtenidos se puede mencionar que la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  se sintetiza a una temperatura menor ( $750^\circ\text{C}$ ) que la reportada por el método de estado sólido ( $1200^\circ\text{C}$ ).





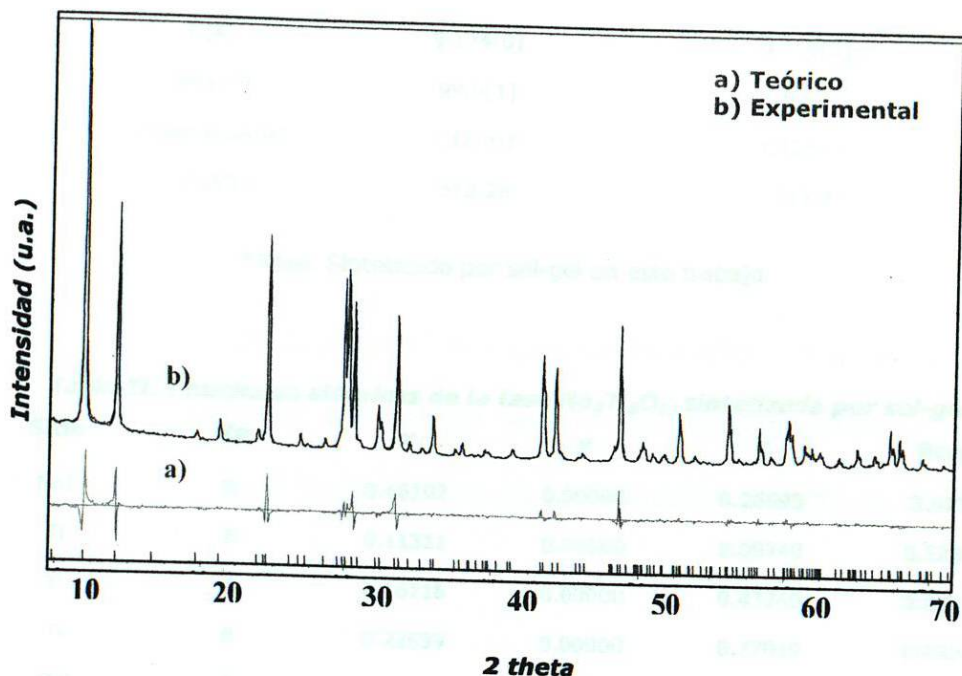
**Figura 3-5. Termograma del compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel.**

Aunque de acuerdo con el termograma observado en la figura anterior, la cristalización de la fase se llevó a cabo a una temperatura menor que la de síntesis, esto pudo ser ocasionado por la diferente velocidad de barrido aplicada,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , vs  $1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ ., así como a la cantidad de muestra calcinada, pues en la síntesis se calcinaron aproximadamente 10 gramos, mientras que en el DTA solamente se utilizaron aproximadamente 10 mg. Además, es importante mencionar que el análisis por DTA/TGA se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, mientras que la síntesis fue realizada en aire.

### 3.1.6. Refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método sol-gel.

El análisis de refinamiento de parámetros estructurales fue hecho a través del método Rietveld, utilizando el patrón de difracción de rayos-X de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  que fue preparada por el método sol-gel con isopropóxido de titanio como precursor y calcinada a  $750^\circ\text{C}$  y utilizando el software TOPAS R3. Se tomó como referencia la información reportada en la base de datos para la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (JCPDF 73-1398), cuya estructura cristalina es monoclinica de grupo espacial  $C12/m1$ , y con los siguientes parámetros estructurales:  $a = 15.131(2)$ ,  $b = 3.745(2)$ ,  $c = 9.159(2)$ ,  $V = 512.2$ ,  $\beta = 99.3$ .

En la **figura 3-6** se muestran los resultados obtenidos del análisis Rietveld. Se puede apreciar que el patrón de difracción de rayos-x experimental coincide perfectamente con el teórico generado por el mismo programa para esta fase, lo que indica que el compuesto obtenido por el método sol-gel corresponde a la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .



**Figura 3-6. Refinamiento por el método Rietveld del compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel.**

A través de la información obtenida por el método Rietveld, se lograron obtener los parámetros estructurales y las posiciones atómicas refinadas para la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  preparada por sol-gel, que presentan una ligera diferencia, comparados con los datos reportados para esta fase preparada por el método de estado sólido, véanse las **tablas I y II**. Los factores residuales convencionales, como resultado del refinamiento, fueron los siguientes:  $R_{wp} = 16.79$ , y  $R_{exp} = 7.23$ .

**Tabla I. Parámetros estructurales de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por sol-gel.**

Parámetros estructurales	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ *	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (JCPDF 73-1398)
a (Å)	15.095[7]	15.131[2]
b (Å)	3.745[3]	3.745[2]



c (Å)	9.174[0]	9.159[2]
Beta (°)	99.0[1]	99.3
Grupo espacial	C12/m1	C12/m1
V (Å <sup>3</sup> )	512.28	512.2

\*Nota: Sintetizado por sol-gel en este trabajo

**Tabla II. Posiciones atómicas de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por sol-gel.**

Sitio	Np	x	y	z	Beq
Na1	8	0.46102	0.00000	0.26595	3.073
Ti	8	0.11311	0.00000	0.09740	0.5239
Ti	8	0.16716	0.00000	0.43740	0.8387
Ti	8	0.22689	0.00000	0.77019	0.8824
O1	8	0.00000	0.00000	0.00000	2.016
O2	8	0.23769	0.00000	0.24064	1.243
O3	8	0.07020	0.00000	0.29497	-0.1105
O4	8	0.30113	0.00000	0.57074	0.3498
O5	8	0.12873	0.00000	0.61793	0.4558
O6	8	0.35786	0.00000	0.88499	1.112
O7	8	0.16904	0.00000	0.91716	-0.2672

Existe una ligera variación de los parámetros estructurales de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por el método sol-gel, con respecto al patrón reportado. Esta diferencia se debe a la ligera variación de sus posiciones atómicas, principalmente los átomos de Ti y O, los cuales dan forma a octaedros distorsionados. La distorsión de los octaedros, que es muy pequeña, se debe a la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y se forma a partir de una fase amorfa (estructura desordenada) y a medida que va aumentando la temperatura la fase va cristalizando hasta llegar a formar una fase completamente cristalina (estructura ordenada), que en este caso, por las condiciones suaves de

reacción, se obtiene a menor temperatura que por reacción en estado sólido.

La distancia de enlace entre Ti-O está en el intervalo de 1.7171 Å a 2.2906 Å, lo que hace que los octaedros  $\text{TiO}_6$  de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por sol-gel tengan mayor distorsión que los octaedros  $\text{TiO}_6$  de la fase sintetizada por reacción en estado sólido.

Lo anterior es consecuencia de las condiciones suaves de reacción empleadas en el método sol-gel. En la **tabla III** se muestran las distancias de enlace y los ángulos de los átomos de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por el método sol-gel.

**Tabla III. Distancias de enlace y ángulos de los átomos de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por sol-gel.**

Átomo 1	Átomo 2	d (Å)	Átomo 3	d (Å)	Angulo
Na1	O3	2.4813	O3	2.4813	97.989
Ti1	O1	1.7987	O6	1.9244	103.195
	O1	1.7987	O6	1.9244	103.195
	O1	1.7987	O7	1.9711	94.640
	O1	1.7987	O3	2.0174	91.888
	O1	1.7987	O2	2.1176	171.597
	O6	1.9244	O6	1.9244	153.332
	O6	1.9244	O7	1.9711	87.062
	O6	1.9244	O3	2.0174	91.453
	O6	1.9244	O2	2.1176	77.231
	O6	1.9244	O7	1.9711	87.062
	O6	1.9244	O3	2.0174	91.453
	O6	1.9244	O2	2.1176	77.231

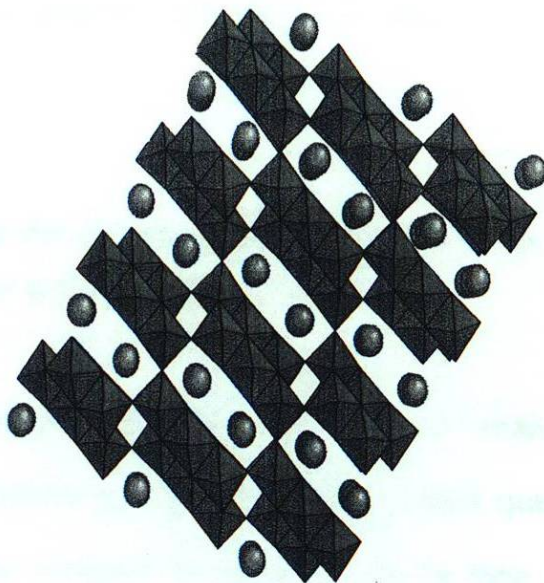


	07	1.9711	03	2.0174	173.472
	07	1.9711	02	2.1176	93.763
	03	2.0174	02	2.1176	79.709
Ti2	03	1.8026	05	1.8381	108.588
	03	1.8026	04	1.9374	98.625
	03	1.8026	04	1.9374	98.625
	03	1.8026	04	2.1936	167.661
	03	1.8026	02	2.2347	81.320
	05	1.8381	04	1.9374	98.600
	05	1.8381	04	1.9374	98.600
	05	1.8381	04	2.1936	83.750
	05	1.8381	02	2.2347	170.091
	04	1.9374	04	1.9374	150.264
	04	1.9374	04	2.1936	78.989
	04	1.9374	02	2.2347	79.444
	04	1.9374	04	2.1936	78.989
	04	1.9374	02	2.2347	79.444
	04	2.1936	02	2.2347	86.341
Ti3	07	1.7171	05	1.8694	98.402
	07	1.7171	02	1.9548	102.529
	07	1.7171	02	1.9548	102.529
	07	1.7171	06	2.0898	99.282
	07	1.7171	04	2.2906	178.798
	05	1.8694	02	1.9548	98.878
	05	1.8694	02	1.9548	98.878
	05	1.8694	06	2.0898	162.316
	05	1.8694	04	2.2906	80.396
	02	1.9548	02	1.9548	146.633
	02	1.9548	06	2.0898	77.258
	02	1.9548	04	2.2906	77.705
	02	1.9548	06	2.0898	77.258
	02	1.9548	04	2.2906	77.705
	06	2.0898	04	2.2906	81.920
O1	Ti1	1.7987	Ti1	1.7987	180.000
O2	Ti3	1.9548	Ti3	1.9548	146.633



	Ti3	1.9548	Ti1	2.1176	101.133
	Ti3	1.9548	Ti2	2.2347	102.123
	Ti3	1.9548	Ti1	2.1176	101.133
	Ti3	1.9548	Ti2	2.2347	102.123
	Ti1	2.1176	Ti2	2.2347	90.719
O3	Ti2	1.8026	Ti1	2.0174	108.251
	Ti2	1.8026	Na1	2.4813	121.851
	Ti2	1.8026	Na1	2.4813	121.851
	Ti1	2.0174	Na1	2.4813	101.830
	Ti1	2.0174	Na1	2.4813	101.830
	Na1	2.4813	Na1	2.4813	97.989
O4	Ti2	1.9374	Ti2	1.9374	150.264
	Ti2	1.9374	Ti2	2.1936	101.011
	Ti2	1.9374	Ti3	2.2906	100.712
	Ti2	1.9374	Ti2	2.1936	101.011
	Ti2	1.9374	Ti3	2.2906	100.712
	Ti2	2.1936	Ti3	2.2906	85.476
O5	Ti2	1.8381	Ti3	1.8694	110.377
O6	Ti1	1.9244	Ti1	1.9244	153.332
	Ti1	1.9244	Ti3	2.0898	103.179
	Ti1	1.9244	Ti3	2.0898	103.179
O7	Ti3	1.7171	Ti1	1.9711	174.890

A continuación se muestra el arreglo cristalino de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por sol-gel, su estructura consiste de un arreglo tridimensional de octaedros  $\text{TiO}_6$  unidos por los vértices y aristas formando una estructura zig-zag con túneles rectangulares a lo largo del eje "y", donde los átomos de sodio están localizados, véase **figura 3-7**.



**Figura 3-7. Estructura cristalina de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por sol-gel. Los átomos de sodio están localizados dentro de los túneles rectangulares, a lo largo del eje "y".**

### **3.1.7. Síntesis y caracterización de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por reacción en estado sólido.**

La fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  se obtuvo a través de la reacción en estado sólido. Primeramente se llevó a cabo la descarbonatación a  $800^\circ\text{C}$ , la cual fue monitoreada hasta tener un peso constante. Posteriormente, la muestra fue sometida a tratamiento térmico, a temperaturas inicial de  $850^\circ\text{C}$  y  $950^\circ\text{C}$ , por un tiempo de 20 hrs., realizando moliendas intermedias entre cada una de las temperaturas.

Para lograr una mayor homogeneidad composicional, la muestra fue pesada antes y después de cada tratamiento térmico



para determinar posibles pérdidas de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) por volatilización.

### **3.1.8. Análisis de difracción de rayos-x de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por estado sólido.**

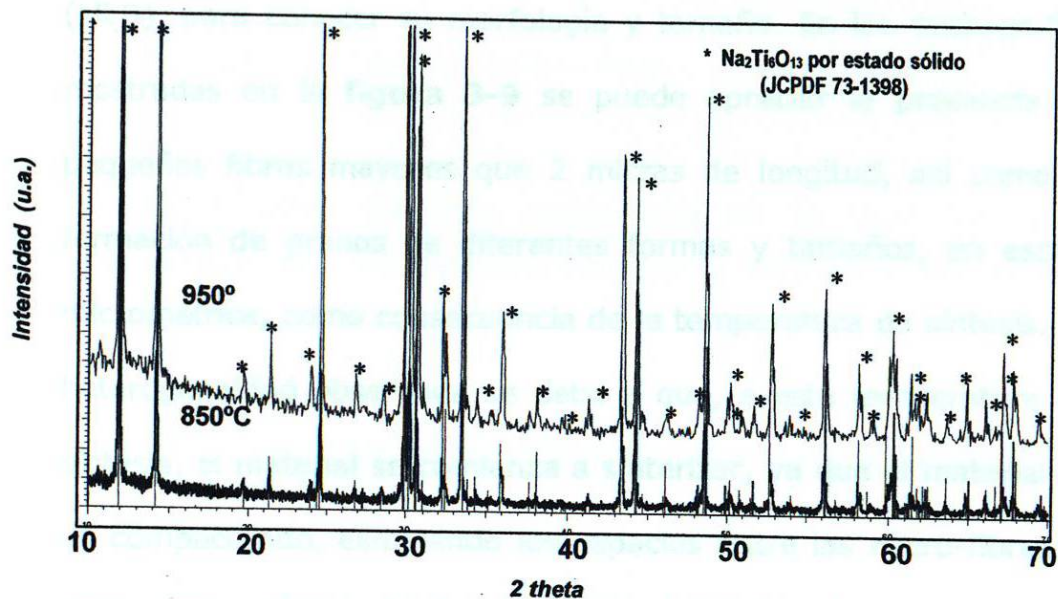
El análisis por difracción de rayos-X realizado a la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por estado sólido mostró que, si bien, desde  $850^\circ\text{C}$  se puede apreciar la presencia de la fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , de acuerdo con el patrón de difracción reportado (JCPDF 73-1398), también está presente una serie de picos que corresponden a la fase  $\text{NaTi}_3\text{O}_7$  (JCPDF 72-148) con estructura monoclinica.

Esta situación se repite en el difractograma de la muestra calentada a  $900^\circ\text{C}$ , lo que indica que aún a esta temperatura no se ha logrado tener la fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  en estado puro. Cuando la muestra fue calentada a  $950^\circ\text{C}$ , por 12 horas, se encontró que los picos presentes en el difractograma correspondían únicamente a la fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (JCPDF 73-1398); véase la **figura 3-8**, es decir, a esta temperatura se ha logrado eliminar la presencia de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  que aparecía como impureza.

Es importante mencionar que la fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (JCPDF 73-1398) ha sido anteriormente sintetizada por reacción en estado sólido, sin embargo en los reportes encontrados hasta el momento



en la bibliografía se indica que la temperatura de síntesis utilizada fue de 1200°C [37,38]. Incluso, un autor reporta que la muestra tuvo que ser prensada en forma de pastilla y cubierta con polvo de la misma composición, para evitar la volatilización del Na<sub>2</sub>O.



**Figura 3-8. Difractograma de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> sintetizada por estado sólido a diferentes temperaturas. La velocidad de calentamiento en todos los casos fue de 1.3°C/min.**

Por los resultados obtenidos se puede decir que, el estricto control de temperatura, así como la homogeneidad composicional a causa de las moliendas intermedias realizadas entre cada tratamiento térmico, permiten lograr la síntesis de la fase Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> en forma pura, por reacción en estado sólido, a una temperatura de 950°C, evitando con ello la volatilización del Na<sub>2</sub>O, y sin necesidad de hacer pastilla.

### 3.1.9. Análisis de microscopía electrónica de barrido de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada por reacción en estado sólido.

La muestra de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por reacción en estado sólido, fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB), para conocer su morfología y tamaño. En las micrografías mostradas en la **figura 3-9** se puede apreciar la presencia de pequeñas fibras mayores que 2 micras de longitud, así como la formación de granos de diferentes formas y tamaños, en escala micrométrica, como consecuencia de la temperatura de síntesis. La heterogeneidad observada se debe a que, a esta temperatura de síntesis, el material se comienza a sinterizar, ya que el material se va compactando, eliminando los espacios entre las micro-fibras al unir las entre sí para dar forma a un material de diferentes tamaños y formas.



a)

b)

**Figura 3-9. Micrografías de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  a 950°C sintetizado por estado sólido.**



La diferencia observada en la morfología de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por estado sólido y por sol-gel se debe a que por estado sólido se tienen condiciones drásticas de reacción, mientras que por sol-gel se aplican condiciones suaves de reacción, lo que permite controlar el tamaño y forma del  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , manteniendo una homogeneidad en el producto final.

#### **3.1.10. Análisis de área superficial de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel y reacción en estado sólido.**

En la **tabla IV**, se muestran los valores de área superficial obtenidas para cada una de las muestras calcinadas a las diferentes temperaturas. Los valores presentan una considerable diferencia, en general, en comparación con los valores reportados en la bibliografía para muestras de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  preparadas en condiciones similares por el método sol-gel. Sin embargo, todos coinciden en que la muestra a  $400^\circ\text{C}$  presenta el mayor valor de área superficial, y va disminuyendo a medida que se incrementa la temperatura. Es importante mencionar que en los trabajos [37,38] se reporta la presencia de  $\text{TiO}_2$  como impureza, lo cual pudiera estar influenciando el valor del área superficial específica que presentan.



**Tabla IV. Área superficial de las muestras calcinadas de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel y por el método estado sólido.**

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Sol-gel			Estado sólido	
	400°C	600°C	800°C	950°C	1250°C
[37]	73.1	60.7	7.69	--	0.4
[38]	320.3	59.2	15.4	--	0.388
**En este trabajo	86.17	31.3	9.43	5.94	--

También se llevó a cabo la medición del área superficial específica de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  preparada por reacción en estado sólido. El valor obtenido de muestra en la **tabla IV**, en comparación con los valores reportados en la bibliografía. En este caso, el valor es mayor al que se reporta debido principalmente a que la síntesis se llevó a cabo a una temperatura mucho menor a la que se realiza la síntesis por estado sólido para esta fase.

### **3.1.11. Análisis de energía de banda prohibida de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por el método sol-gel.**

A continuación, en la **tabla V**, se reportan los datos de energía de banda prohibida de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel y el método estado sólido.

**Tabla V. Valores de energía de banda prohibida de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel y reacción en estado sólido.**

**Energía de banda prohibida (Eg)**

Método sol-gel				Estado sólido	
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	400°C	600°C	800°C	950°C	1200°C
[37]	3.15	3.17	3.18	--	--
[38]	3.43	3.26	3.45	--	3.08
<b>** En este trabajo</b>	3.22	3.5	3.23	3.3	--

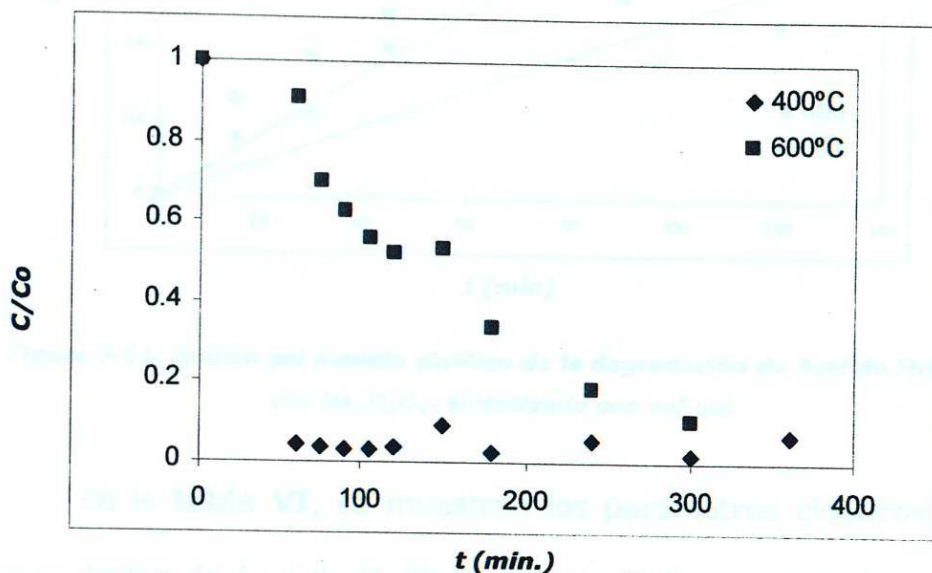
De acuerdo con los valores obtenidos de Eg, para que el material presente una buena actividad fotocatalítica, éste debe ser activado bajo radiación ultravioleta.

**3.1.12. Pruebas fotocatalíticas de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por el método sol-gel en la degradación de Azul de Metileno.**

En esta parte se muestran los resultados obtenidos de las pruebas fotocatalíticas de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por el método sol-gel. Se preparó una solución acuosa de 30 ppm de azul de Metileno y se agregó una cantidad de 150 mg de la muestra de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  utilizada como fotocatalizador, y 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para iniciar la reacción de degradación bajo radiación ultravioleta.

En la **figura 3-10** se muestra la gráfica de la evolución de la concentración del colorante de Azul de Metileno con respecto al

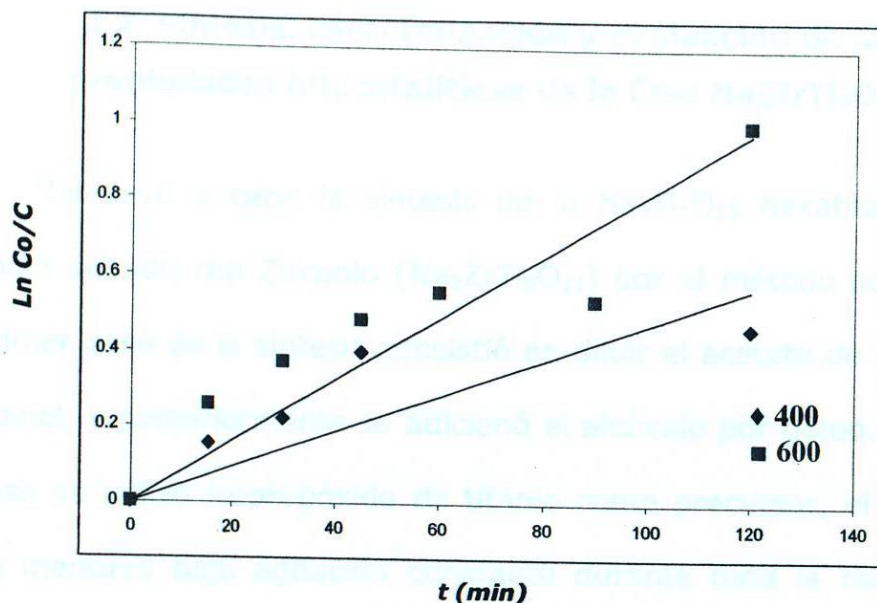
tiempo, utilizando radiación ultravioleta de  $\lambda=254$  nm con intensidad de  $1,600 \text{ mw/cm}^2$ . Se observa que la muestra calcinada a  $400^\circ\text{C}$  presenta una mayor degradación que la muestra calcinada a  $600^\circ\text{C}$ .



**Figura 3-10. Evolución de la concentración de Azul de Metileno en la reacción de degradación con  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel.**

Los parámetros cinéticos de la reacción de degradación de Azul de Metileno con  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel y calcinado a  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  fueron calculados a partir de los datos obtenidos de la gráfica mostrada en la **figura 3-10**. De acuerdo con el comportamiento observado en esta figura, la cinética sigue una reacción de primer orden ver, en la **figura 3-11**.





**Figura 3-11.** Gráfico del modelo cinético de la degradación de Azul de Metileno con  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel.

En la **tabla VI**, se muestran los parámetros cinéticos de la degradación de Azul de Metileno con  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel. Se calculó el valor de la constante de velocidad,  $k_1$ , y el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ .

**Tabla VI.** Parámetros cinéticos degradación de Azul de Metileno con  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel

Parámetros cinéticos		
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Sol-gel	
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$
400°C	0.0149	46
600°C	0.0011	630

### **3.2. Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades fotocatalíticas de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ .**

Se llevó a cabo la síntesis de la  $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$  hexatitanato de sodio dopado con Zirconio ( $\text{Na}_2\text{ZrTi}_6\text{O}_{13}$ ) por el método sol-gel. El primer paso de la síntesis consistió en diluir el acetato de sodio en etanol, y posteriormente se adicionó el alcóxido por goteo. En este caso se utilizó isopropóxido de titanio como precursor, el sistema se mantuvo bajo agitación constante durante toda la reacción a  $70^\circ\text{C}$ , y como resultado se obtuvo un gel que se dejó en reflujo por 72 hrs. Una vez terminada la reacción, el gel obtenido se dejó madurar durante 24 hrs., en agitación constante y a temperatura ambiente. Finalmente, el gel se secó en una estufa programada a  $100^\circ\text{C}$ .

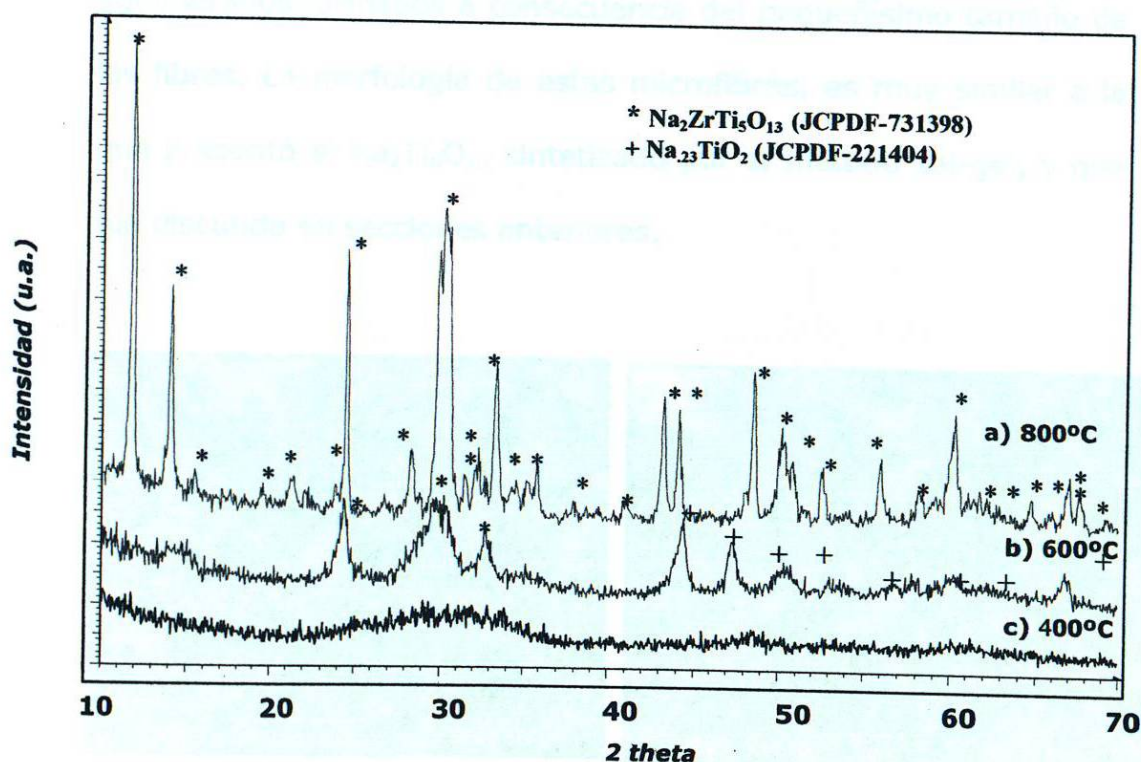
Una vez seco, el gel fue dividido en pequeñas porciones que fueron sometidas a diferentes temperaturas para su calcinación ( $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ ), por un tiempo de 8 hrs., bajo una rampa de calentamiento de  $1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Las muestras calcinadas fueron caracterizadas a través de diversas técnicas analíticas.

#### **3.2.1. Análisis de difracción de rayos-X de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ .**

El análisis por difracción de rayos X mostró a  $400^\circ\text{C}$  que el material es amorfo, mientras que a  $600^\circ\text{C}$  se puede apreciar la



presencia de picos en un claro indicativo de que el material está cristalizando, en este difractograma se detectaron 2 fases,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  (JCPDF 73-1398) y  $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$  (JCPDF 22-1404). Cuando la muestra calcinada a  $800^\circ\text{C}$  fue analizada por rayos-x, se observó únicamente la presencia de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . En este caso no se observaron picos adicionales que pudieran indicar la presencia de otra fase, véase **figura 3-12**. Por lo anterior, se puede pensar que la presencia de zirconio está únicamente ayudando a estabilizar la estructura cristalina de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

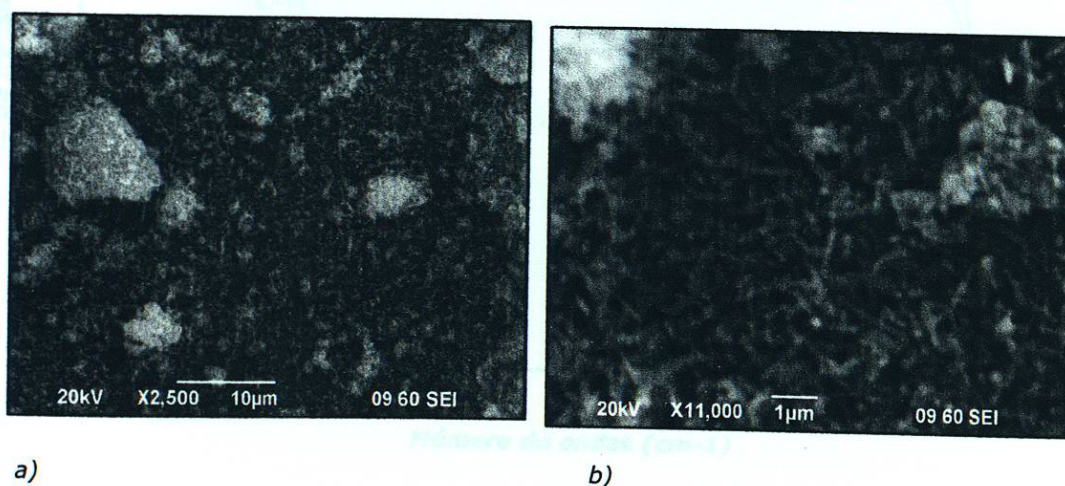


**Figura 3-12. DRX del compuesto  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel.**



### 3.2.2. Análisis de microscopía electrónica de barrido de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$

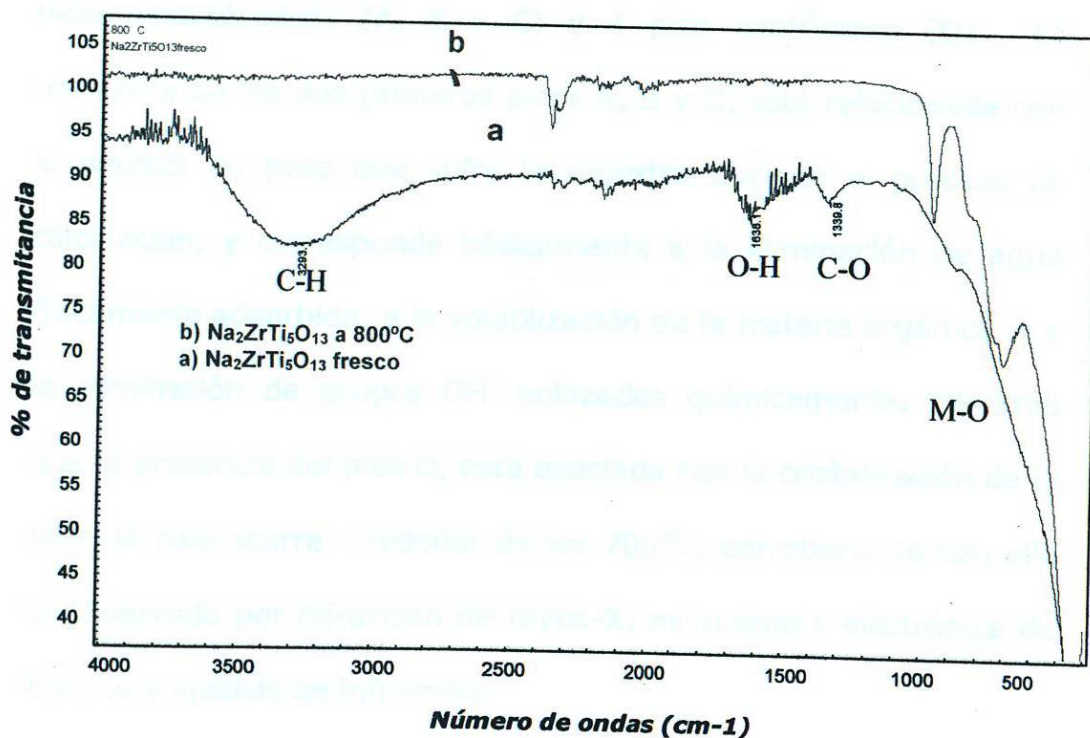
La muestra de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizada por el método sol-gel, fue analizada por microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología y el tamaño de sus partículas. En la **figura 3-13**, se puede apreciar en las micrografías que el  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  aparece como micro-fibras de tamaño pequeño y de forma homogénea; además, también se observó la presencia de algunos aglomerados formados a consecuencia del pequeñísimo tamaño de las fibras. La morfología de estas microfibras, es muy similar a la que presentó el  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel, y que fue discutido en secciones anteriores.



**Figura 3-13. Micrografías de SEM del  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel usando isopropóxido de titanio como precursor.**

### 3.2.3. Análisis de infrarrojo de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$

En la **figura 3-14**, se muestra el espectro de infrarrojo de la muestra fresca y la muestra calcinada a  $800^\circ$ , se puede observar claramente que en la muestra fresca se aprecia la presencia de las bandas características de los enlaces O-H, C-O, C-H correspondientes a los grupos orgánicos. La presencia de estas bandas indica que después de la síntesis por el método de sol-gel se tiene materia orgánica residual proveniente del alcóxido y el solvente utilizado para la síntesis.



**Figura 3-14.** Espectro de IR de una muestra fresca y otra calcinada a  $800^\circ\text{C}$  de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizada por sol-gel.

Por otro lado, en la muestra calcinada a  $800^\circ\text{C}$  se observa



ausencia de las bandas características de los grupos funcionales orgánicos; un claro indicador de que prácticamente toda la materia orgánica fue eliminada durante el proceso de calcinación.

#### **3.2.4. Análisis térmico de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ .**

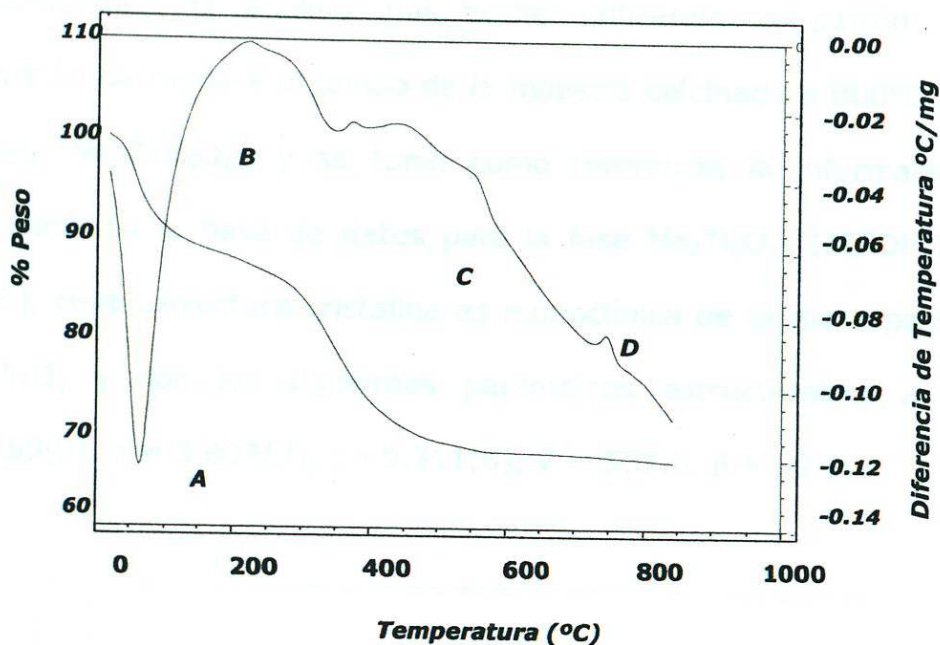
El gel fresco obtenido de la síntesis por sol-gel de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  fue analizado térmicamente para conocer los diferentes fenómenos que ocurren durante su calcinación.

En la **figura 3-15**, se observa la presencia de al menos 3 picos endotérmicos (A, B y C) y 1 pico exotérmico (D). La presencia de los dos primeros picos A, B y C, está relacionada con la pérdida en peso que sufre la muestra durante el proceso de calcinación, y corresponde básicamente a la eliminación de agua físicamente adsorbida, a la volatilización de la materia orgánica, y a la eliminación de grupos  $\text{OH}^-$  enlazados químicamente. Mientras que la presencia del pico D, está asociada con la cristalización de la fase, la cual ocurre alrededor de los  $700^\circ\text{C}$ , corroborando con ello lo observado por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y análisis de infrarrojo.

Con base en los resultados obtenidos, se puede mencionar que a través del método sol-gel se logra la obtención de la fase cristalina de  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$ ., por este



método ha sido sintetizado anteriormente a la misma temperatura y bajo las mismas condiciones de síntesis.



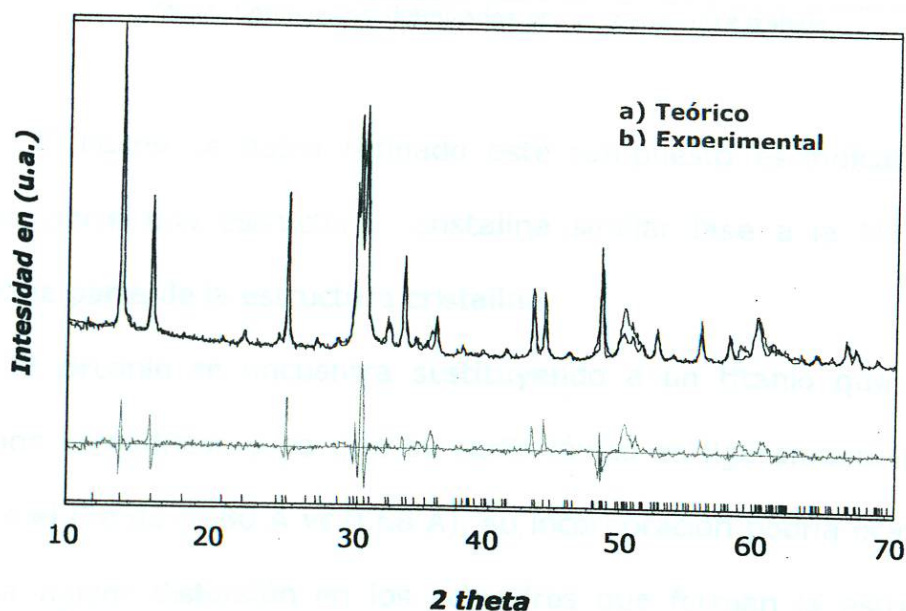
**Figura 3-15. Análisis térmico simultáneo de una muestra fresca de  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizada por sol-gel.**

### 3.2.5. Refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ .

Se llevó a cabo el análisis de refinamiento de parámetros estructurales de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  a través del método Rietveld con la finalidad de observar el efecto de la presencia del zirconio sobre la estructura cristalina de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

En la **figura 3-16**, se muestran los difractogramas teórico y calculado obtenidos del refinamiento por el método Rietveld. Se puede observar que ambos difractogramas coinciden

perfectamente uno con otro, indicando con ello que se tiene un compuesto que presenta una estructura cristalina de túneles rectangulares. El análisis fue hecho utilizando el patrón de difracción de rayos-X obtenido de la muestra calcinada a 800°C de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ , y se tomó como referencia la información reportada en la base de datos para la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (JCPDF 73 1398), cuya estructura cristalina es monoclinica de grupo espacial  $\text{C12/m1}$ , y con los siguientes parámetros estructurales:  $a = 15.359(0)$ ,  $b = 3.802(7)$ ,  $c = 9.311(8)$ ,  $V = 537.0$ ,  $\beta = 99.1$ .



**Figura 3-16. Difractogramas del refinamiento por el método Rietveld de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ . Los factores residuales convencionales como consecuencia del refinamiento fueron  $R_{wp} = 26.5$  y  $R_{exp} = 16.2$**

Los resultados revelaron que la adición de 1 mol de zirconio provocó un ligero incremento en los parámetros estructurales, en

comparación con los valores que presentan los parámetros para la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , tal como se aprecia en la **tabla VII**.

**Tabla VII. Comparación de los parámetros de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  obtenidos por el método Rietveld.**

Parámetros estructurales	$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ *	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ *	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (JCPDF 73-1398)
a (Å)	15.3590(8)	15.0957(7)	15.131(2)
b (Å)	3.8027(5)	3.7453(1)	3.745(2)
c (Å)	9.3118(3)	9.1740(6)	9.159(2)
Beta (°)	99.10(4)	99.01(1)	99.3
Grupo espacial	C12/m1	C12/m1	C12/m1

\*Nota: Compuestos sintetizados por sol-gel en este trabajo

El hecho de haber refinado este compuesto es indicativo de que parte una estructura cristalina similar fase a la  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  forma parte de la estructura cristalina.

El zirconio se encuentra sustituyendo a un titanio que ocupa sitios octaédricos y ya que su radio iónico es ligeramente mayor que el titanio (0.80 Å vs 0.68 Å), su incorporación podría ocasionar una mayor distorsión en los octaedros que forman la estructura cristalina de la fase, ocasionando con esto una variación en la longitud de enlace Ti-O y Zr-O de la fase empleada en el enrejado, sin llegar a desestabilizar la fase, véase, la **tabla VIII**.



**Tabla VIII. Parámetros estructurales de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_6\text{O}_{13}$  sintetizada por sol-gel.**

Parámetros estructurales	$\text{Na}_2\text{ZrTi}_6\text{O}_{13}$ *	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (JCPDF 73-1398)
a (Å)	15.359[0]	15.131[2]
b (Å)	3.802[0]	3.745[2]
c (Å)	9.311[0]	9.159[2]
Beta (°)	99.1[0]	99.3
Grupo espacial	C12/m1(12)	C12/m1
V (Å <sup>3</sup> )	536.87	512.2

\*Nota: Sintetizado por sol-gel en este trabajo

### 3.2.6 Análisis de área superficial de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ .

En la **tabla IX** se muestran los valores de área superficial obtenidos para cada una de las muestras calcinadas a las diferentes temperaturas. Se observa que las muestras calcinadas a 400°C presentan el mayor valor de área superficial, y estos valores disminuyen al incrementar la temperatura.

**Tabla IX. Área superficial de las muestras calcinadas de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel.**

Área superficial			
$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	sol-gel		
	400°C	600°C	800°C
Ref [39]	102	27.7	10.7
* en este trabajo	80.5	31.11	7.92

### 3.2.7. Análisis de energía de banda prohibida de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$

A continuación, en la **tabla X**, se reportan los datos de energía de banda prohibida de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel.

**Tabla X. Valores de energía de banda prohibida de la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel.**

#### **Energía de banda prohibida ( $E_g$ )**

$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	400°C	600°C	800°C
Ref [39]	3.4	3.28	3.23
* en este trabajo	3.42	3.2	3.01

De acuerdo con los valores obtenidos de  $E_g$ , el material requiere ser activado bajo radiación ultravioleta, para que presente una buena actividad fotocatalítica.

### 3.2.8. Pruebas fotocatalíticas de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por el método sol-gel, en la degradación de Azul de Metileno.

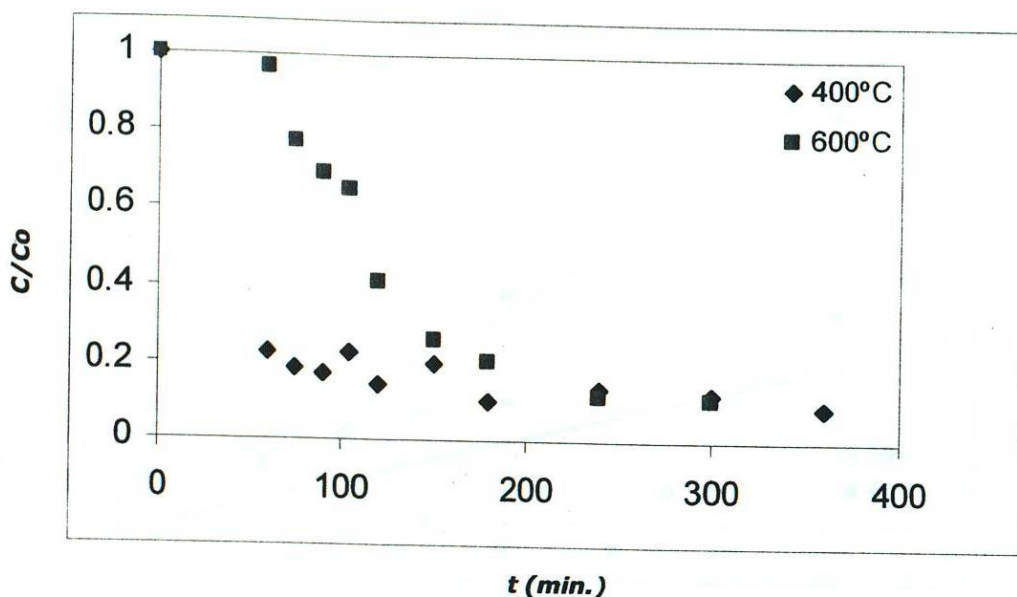
Se llevó a cabo la degradación de una solución acuosa de 30 ppm de 2,4 DNA, a la cual se le añadió una cantidad de 150 mg de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  utilizada como fotocatalizador, y 1 ml de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como iniciador de la reacción. Posteriormente se realizó la reacción de degradación, bajo radiación ultravioleta.

En la **figura 3-17** se muestra en la gráfica la evolución de la concentración del colorante de azul de metileno con respecto al tiempo, utilizando radiación Ultravioleta de  $\lambda=254$  nm con intensidad de 1,600 mw/cm<sup>2</sup>. La solución se mantuvo en agitación constante, sólo durante los primeros 60 minutos, se mantuvo sin ser irradiada con luz UV, para que ocurriera la adsorción. Posteriormente, se procedió a encender la lámpara y a tomar alícuotas de la solución cada 15 minutos durante 1 hora, cada 30 minutos en la siguiente, y cada 60, minutos en las siguientes 2 horas.

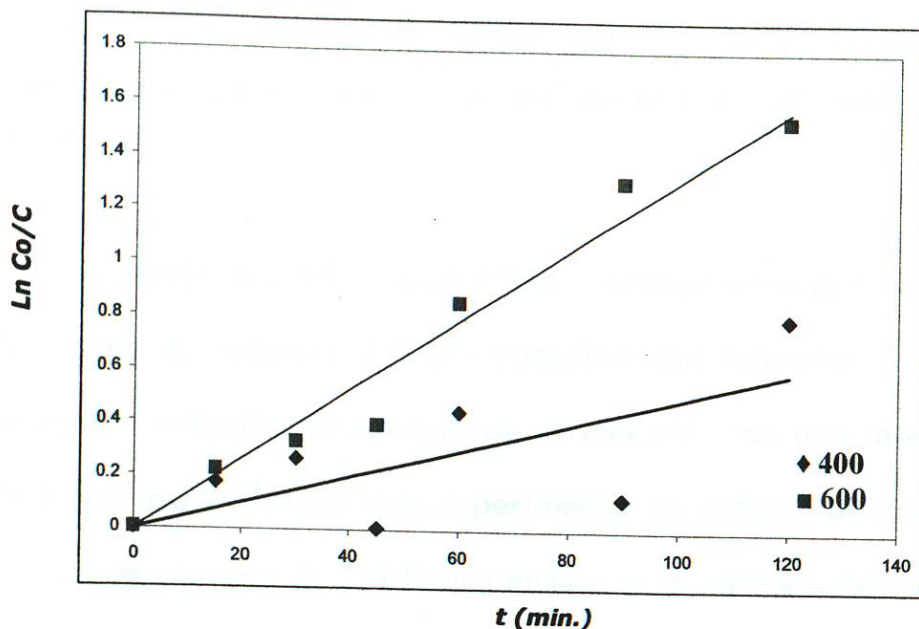
En total, la prueba fotocatalítica tuvo una duración de 5 horas, incluyendo la hora de adsorción. Según el comportamiento de la curva de evolución de la concentración del contaminante con respecto al tiempo, la muestra calcinada a 400°C presentó una variación considerable en su concentración, a medida que avanza el tiempo. Sin embargo, esta variación ocurre debido a la adsorción que presenta el fotocatalizador, al estar en contacto con la solución de Azul de Metileno.





**Figura 3-17. Comportamiento de fotocátalisis de Azul de Metileno, por el método sol-gel del compuesto  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ .**

Los datos obtenidos de la reacción de degradación de Azul de Metileno con  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  calcinado a 400°C y 600°C se ajustaron a un modelo cinético que sigue una reacción de primer orden, véase la **figura 3-18**. Los cálculos se llevaron a cabo como concentración inicial, la concentración que presenta la solución una vez transcurrido el tiempo de adsorción. De acuerdo con el comportamiento de las curvas observado en esta figura, la cinética de degradación fotocatalítica de Azul de Metileno con la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  preparada por sol-gel y calcinada a 400°C y 600°C se ajusta a un modelo cinético de una reacción de primer orden.



**Figura 3-18.** Gráfico del modelo cinético que sigue una reacción de primer orden en la degradación de Azul de Metileno con  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel y calcinado a 400°C y 600°C.

En la **tabla XI** se muestran los parámetros cinéticos de la degradación de Azul de Metileno con  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel. Se calculó el valor de la constante de velocidad,  $k_1$ , y el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ .

**Tabla XI.** Parámetros cinéticos degradación de Azul de Metileno con  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel.

Parámetros cinéticos		
$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	Sol-gel	
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$
400°C	0.0049	141
600°C	0.0131	53

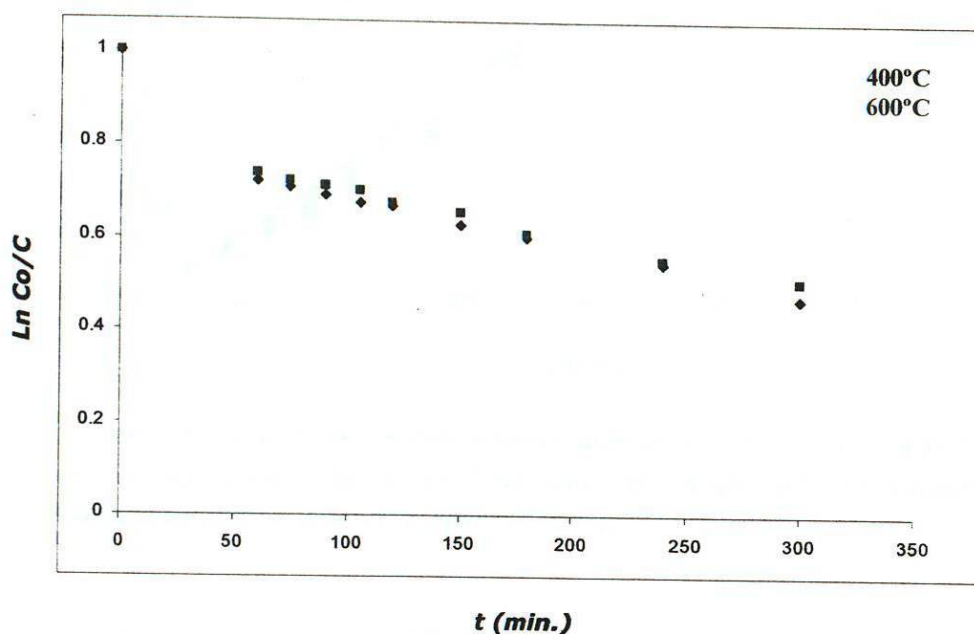
### 3.2.9. Pruebas fotocatalíticas de la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ sintetizada por el método sol-gel en la degradación de 2,4-Dinitroanilina.

En la **figura 3-19** se muestra la evolución de la concentración del colorante orgánico 2,4 Dinitroanilina con respecto al tiempo utilizando radiación ultravioleta de  $\lambda=254$  nm, con una intensidad de  $1,600 \text{ mw/cm}^2$ . Para este experimento, se preparó una solución acuosa de 30 ppm de 2,4 Dinitroanilina y se agregó una cantidad de 150 mg. de la muestra de  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  utilizada como fotocatalizador, y 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como iniciador de la reacción. La solución se dejó en agitación constante durante 60 minutos para que ocurriera la adsorción. Una vez transcurrida la hora de adsorción, se procedió a irradiar la solución con luz ultravioleta y a tomar alícuotas de la solución cada 15 minutos durante 1 hora, cada 30 minutos en la siguiente hora, y cada 60 minutos en las siguientes 4 horas, por lo que la solución, en total por 5 horas fue irradiada la solución 2,4-DNA.

La prueba fotocatalítica completa tuvo una duración de 5 horas incluyendo la adsorción. De acuerdo con el comportamiento de la curva de evolución de la concentración del contaminante con respecto al tiempo, las muestras calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  presentaron una similitud considerable en su concentración a medida que avanza el tiempo, esto puede ser atribuido a una

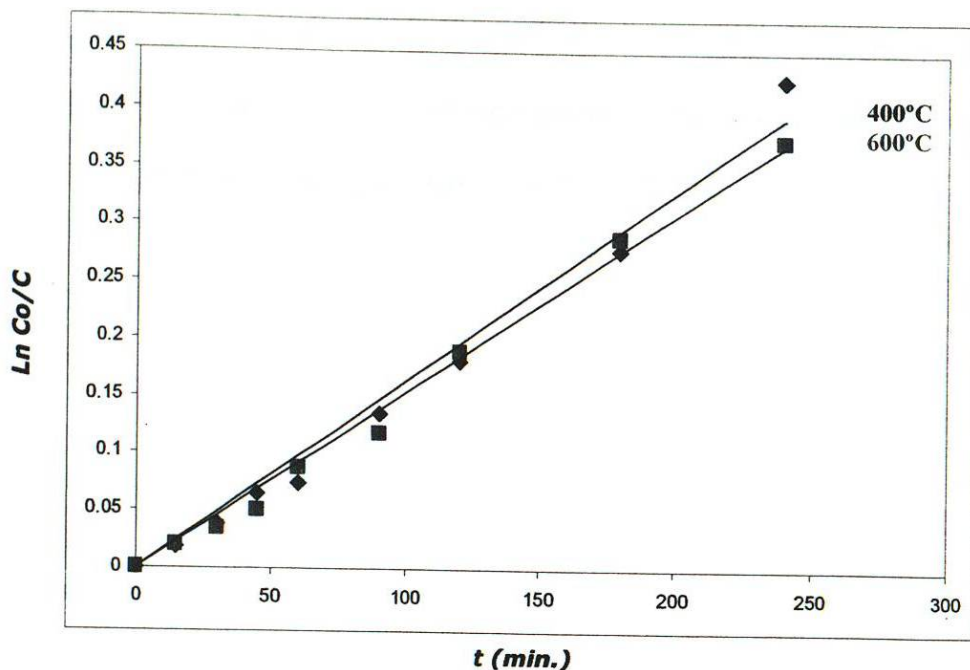


sinergia en los parámetros que influyen a este. Esta variación ocurre debido a la adsorción que presenta el fotocatalizador al estar en contacto con la solución de 2,4-Dinitroanilina.



**Figura 3-19. Evolución de la concentración de 2,4-Dinitroanilina en la reacción de degradación  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel.**

El cálculo de los parámetros cinéticos se llevó a cabo utilizando los datos de la gráfica mostrada en la **figura 3-19**, para ello se utilizó como concentración inicial la concentración que presenta la solución una vez transcurrido el tiempo de adsorción, el comportamiento de la cinética de degradación fotocatalítica de 2,4 Dinitroanilina con la fase  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  preparada por sol-gel y calcinada a 400°C y 600°C, esta cinética se ajusta a un modelo cinético de una reacción de primer orden, véase la **figura 3-20**.



**Figura 3-20.** Gráfico del modelo cinético que sigue una reacción de primer orden en la degradación de 2,4-Dinitroanilina con  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel y calcinado a 400°C y 600°C.

En la siguiente **tabla XII** se muestran los parámetros cinéticos de la degradación de 2,4-Dinitroanilina, con  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por el método sol-gel. Se muestran los valores de la constante de velocidad,  $k$ , y el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$  a las temperaturas de 400°C y 600°C.

**Tabla XII.** Parámetros cinéticos en la degradación de 2,4-Dinitroanilina con  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  sintetizado por sol-gel.

Parámetros cinéticos			
	Sol-gel		
	$T(^{\circ}\text{C})$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$
	400	.0016	433
$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	600	0.0015	462

Como pudo observarse en la tabla anterior, existe una diferencia considerable en el tiempo de vida media de la reacción de degradación de la 2,4-DNA, con  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ .



### **3.3. Síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$**

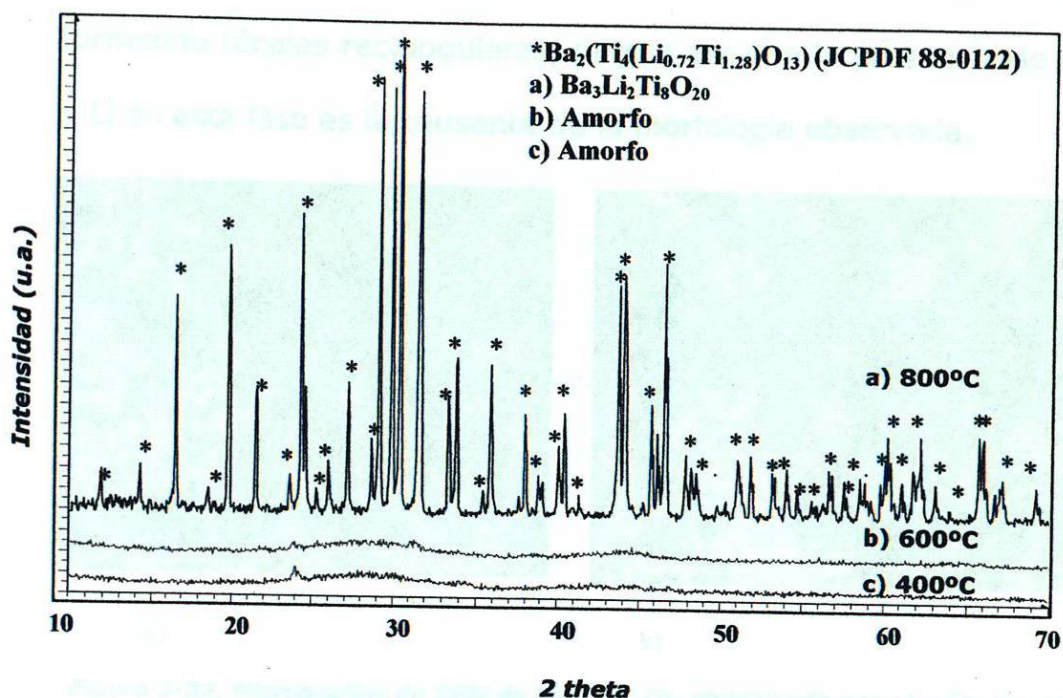
La síntesis de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  se llevó a cabo por el procedimiento sol-gel, utilizando el método descrito en el capítulo anterior.

La adición de los reactivos se realizó lentamente, y primero se diluyó el acetato de litio en etanol y agua; posteriormente, se adicionaron los alcóxidos, isopropóxido de titanio e isopropóxido de Bario por goteo, respectivamente. El sistema se mantuvo bajo agitación constante y a reflujo por 72 hrs., a una temperatura moderada a 70°C. Como resultado, se obtuvo un gel color blanco, que se dejó en proceso de maduración por 24 hrs. Finalmente, el gel fue secado a una temperatura de 100°C. El polvo obtenido fue dividido en varias porciones y cada una de ellas fue sometida a diferentes temperaturas para su calcinación (400°C, 600°C y 800°C), por un tiempo de 8 hrs., y utilizando una rampa de calentamiento de 1.3°C/min.

#### **3.3.1. Análisis de difracción de rayos-X de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .**

Se realizó el análisis de difracción de rayos X de cada uno de los productos obtenidos de la calcinación, y se observó que a 400°C y 600°C el material es amorfo, mientras que a 800°C el

patrón de rayos-X concuerda perfectamente con el reportado para la fase  $\text{Ba}_2(\text{Ti}_4(\text{Li}_{0.72}\text{Ti}_{1.28})\text{O}_{13})$  (JCPDF 88-0122), el cual es isoestructural con la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ . Véase la **figura 3-21**.



**Figura 3-21. DRX de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizada por el método sol-gel**

### 3.3.2. Análisis de microscopía electrónica de barrido de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

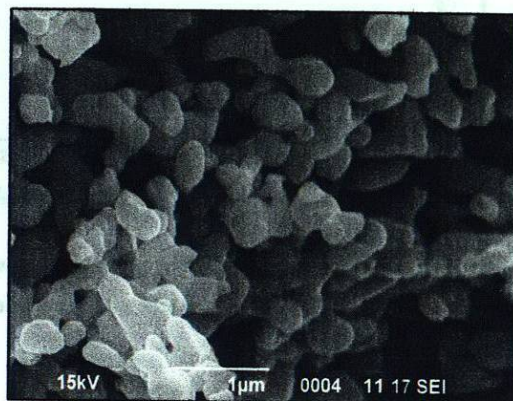
La muestra de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizada por sol-gel y calcinada a 800°C fue analizada por microscopía electrónica de barrido, para conocer su morfología y tamaño. En las micrografías mostradas en la **figura 3-22**, se puede apreciar que el  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  aparece en forma de pequeños granos, cuyo tamaño es menor que 1 micra. La morfología observada en este caso es totalmente



diferente a la observada anteriormente, en las fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ , en donde se observó la presencia de microfibras. Aunque los 3 compuestos presentan una estructura cristalina similar, que consiste en un arreglo tridimensional de octaedros  $\text{TiO}_6$  formando túneles rectangulares, parece ser que la presencia de Ba y Li en esta fase es la causante de la morfología observada.



a)



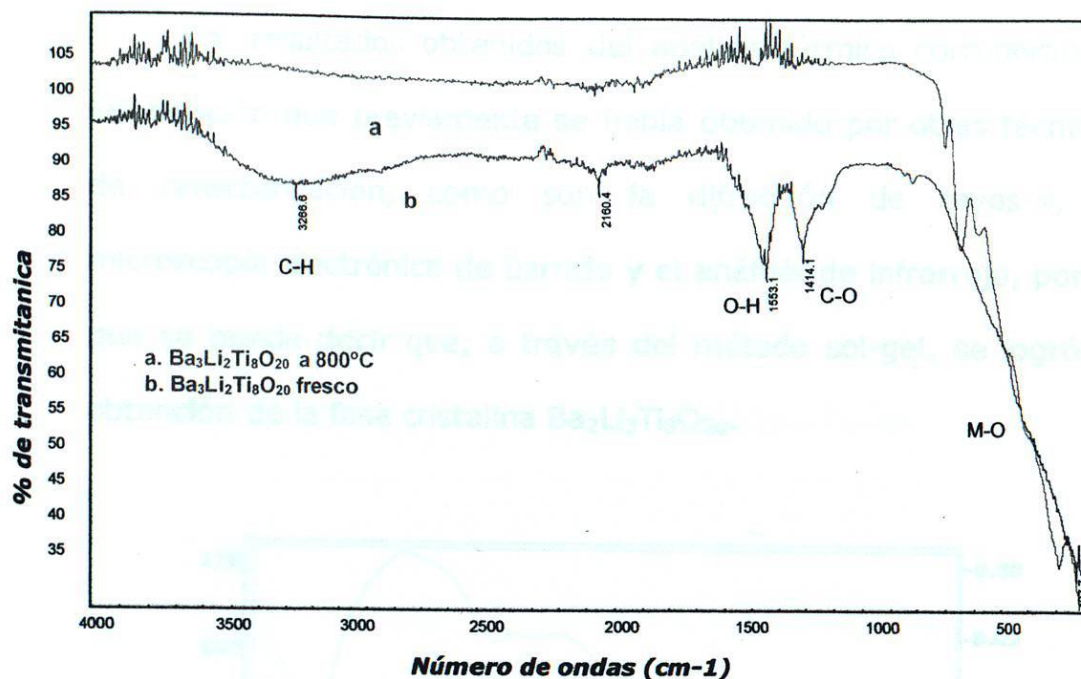
b)

**Figura 3-22. Micrografías de SEM de  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método sol-gel.**

### 3.3.3. Análisis IR de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

En la **figura 3-23**, se muestran los espectros de IR del análisis realizado a la muestra fresca de sol-gel y de la muestra calcinada a  $800^\circ\text{C}$ . Se puede observar claramente en la muestra fresca la presencia de las bandas características de los enlaces C-H, C-O, O-H correspondientes a los grupos orgánicos remanentes, a consecuencia del proceso de sol-gel utilizado para la síntesis.



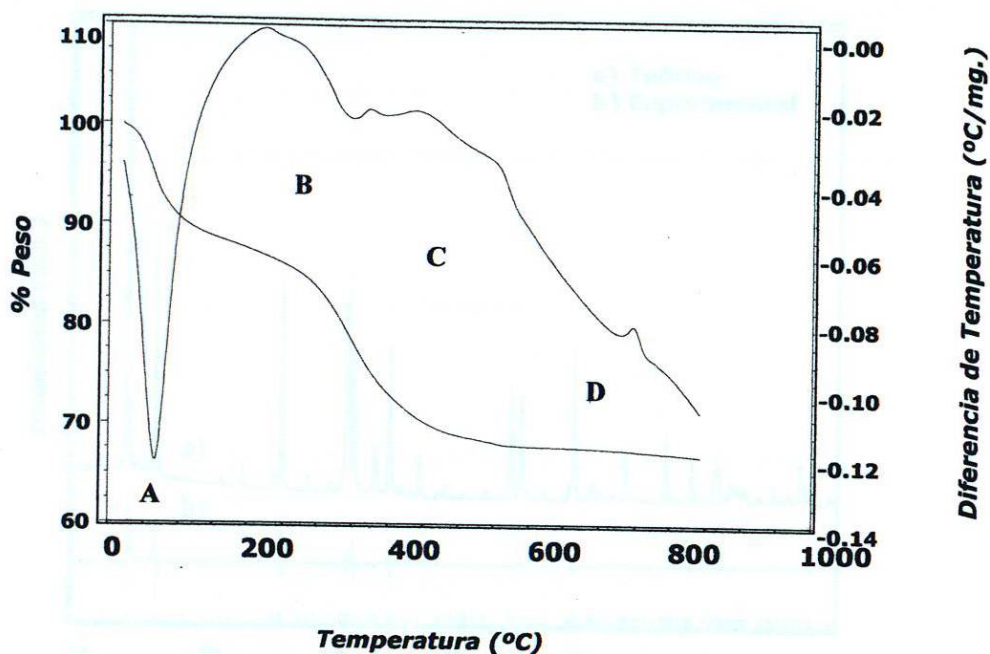


**Figura 3-23.** Espectro de análisis IR de una muestra fresca y calcinada a  $800^\circ\text{C}$  de  $\text{Ba}_3\text{Li}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizada por sol-gel.

### 3.3.4. Termograma DTA/TGA de la fase $\text{Ba}_2\text{Li}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

La muestra fresca obtenida del proceso sol-gel durante la síntesis de la fase  $\text{Ba}_2\text{Li}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , fue analizada térmicamente para determinar los procesos ocurridos durante la calcinación. En la **figura 3-24** se puede observar la presencia de al menos 3 picos endotérmicos (A, B y C) y 1 pico exotérmico (D). La presencia de los 3 primeros picos está relacionada con la pérdida en peso que sufre la muestra durante el proceso de calcinación; mientras que la presencia de picos D, está asociada con la cristalización de la fase  $\text{Ba}_2\text{Li}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , la cual ocurre alrededor de los  $800^\circ\text{C}$ .

Los resultados obtenidos del análisis térmico corroboran la información que previamente se había obtenido por otras técnicas de caracterización, como son la difracción de rayos-x, la microscopía electrónica de barrido y el análisis de infrarrojo, por lo que se puede decir que, a través del método sol-gel, se logró la obtención de la fase cristalina  $\text{Ba}_2\text{Li}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

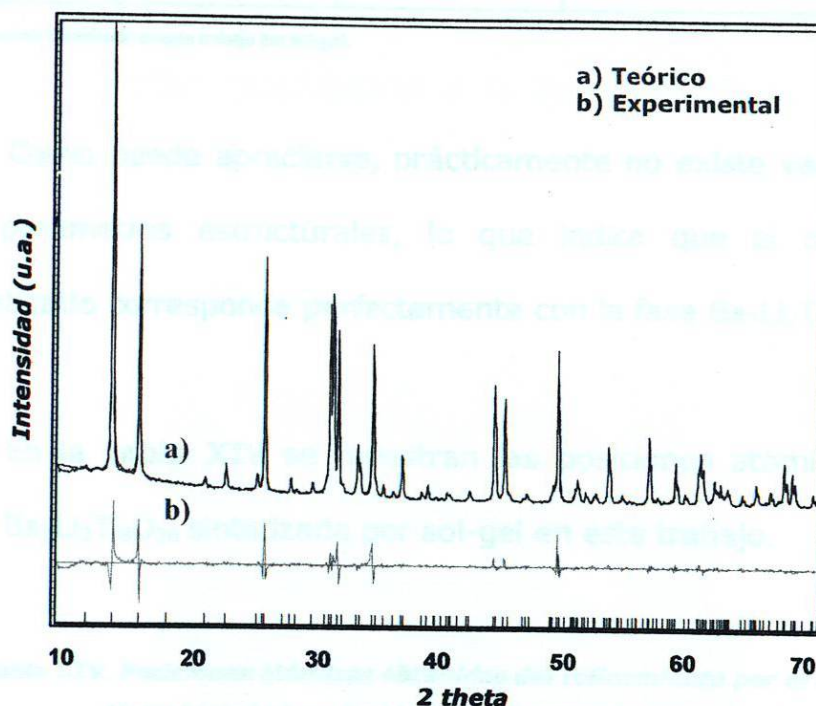


**Figura 3-24.** Termograma DTA/TGA de la muestra fresca de  $\text{Ba}_2\text{Li}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método sol-gel.

### 3.3.5. Refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$

El refinamiento de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  por el método Rietveld se llevó a cabo tomando como base los datos reportados para la fase  $\text{Ba}_2(\text{Ti}_4(\text{Li}_{0.72}\text{Ti}_{1.28})\text{O}_{13})$  (JCPDF 88-0122), cuya estructura cristalina es monoclinica de grupo espacial  $\text{C12/m1s}$  y con los

siguientes parámetros de celda,  $a = 15.171$  ,  $b = 3.899$  y  $c = 9.106$ ,  $\beta = 98.6$ , la cual es isoestructural con la fase  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ . En la **figura 3-25** se muestran los difractogramas teórico y calculado obtenidos del refinamiento. Se puede observar que existe una gran concordancia entre ambos, lo que indica que a través del método sol-gel se ha logrado la síntesis de la fase  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ .



**Figura 3-25.** Patrones de DRX calculado y teórico para la fase  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  refinada por el método Rietveld. Los parámetros convencionales residuales del refinamiento fueron los siguientes:  $R_{wp} = 9.61$  y el  $R_{exp} = 8.18$

En la **tabla XIII** se muestran los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento por el método Rietveld, en comparación con los datos reportados para la fase  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ .



**Tabla XIII. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento por el método Rietveld de la fase  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ .**

Parámetros estructurales	$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ *	$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ Ref [74]	$Ba_2(Ti_4(Li_{0.72}Ti_{1.28})O_{13})$ (JCPDF 88-0122)
a (Å)	15.162[3]	15.1614[4]	15.17[1]
b (Å)	3.896[9]	3.8962[1]	3.89[9]
c (Å)	9.106[4]	9.1027[2]	9.10[6]
Beta (°)	98.6[8]	98.666[2]	98.6[4]
Grupo espacial	C12/m1	C12/m1	C12/m1

\* Compuesto sintetizado en este trabajo por sol-gel.

Como puede apreciarse, prácticamente no existe variación en los parámetros estructurales, lo que indica que el compuesto sintetizado corresponde perfectamente con la fase  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ .

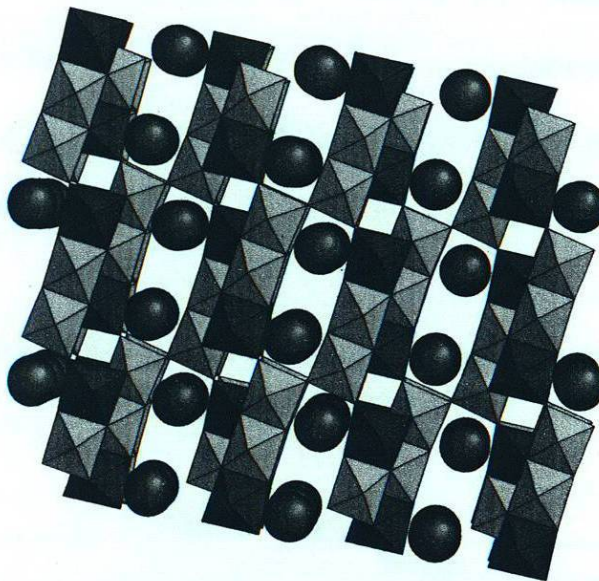
En la **tabla XIV** se muestran las posiciones atómicas de la fase  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  sintetizada por sol-gel en este trabajo.

**Tabla XIV. Posiciones atómicas obtenidas del refinamiento por el método Rietveld de la fase  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  sintetizada por sol-gel.**

Sitio	Np	x	y	z	Beq
Ba1	8	0.05146	0.00000	0.76832	1.628
Ti1	8	0.38026	0.00000	0.90519	1.673
Ti2	8	0.25854	0.00000	0.23699	-0.0171
L1	8	0.25290	0.00000	0.18577	-4.608
Ti3	8	0.32902	0.00000	0.56109	1.105
O1	4	0.12977	0.00000	0.11255	2.586
O2	8	0.26131	0.00000	0.76475	0.7808
O3	4	0.20238	0.00000	0.43348	0.5473

O4	4	0.33577	0.00000	0.09146	4.086
O5	8	0.37812	0.00000	0.40086	2.204
O6	4	0.42679	0.00000	0.70364	1.564
		0.48815	0.00000	0.00000	0.1878

En la **figura 3-26** se muestra el arreglo cristalino de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizada por sol-gel. La estructura se puede describir como un arreglo tridimensional de octaedros  $\text{TiO}_6$  y  $\text{LiO}_6$  unidos por los vértices y aristas formando una estructura en zig-zag con túneles rectangulares a lo largo del eje y, donde se localizan los átomos de Bario.



**Figura 3-26.** Estructura cristalina de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizada por sol-gel. Los átomos de Litio están ocupando parcialmente posiciones del Titanio, mientras que los átomos de Bario se encuentran localizados dentro de los túneles rectangulares a lo largo del eje "y".



### 3.3.6. Análisis de área superficial de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

En la **tabla XV** se muestran los valores de área superficial obtenidos para cada una de las muestras calcinadas a las diferentes temperaturas de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizada por el método sol-gel. Los valores presentan una considerable diferencia, principalmente la muestra calcinada a  $400^\circ\text{C}$ , que es la que presenta el valor más alto de área superficial en ambos casos.

Esta diferencia puede ser atribuida a que, aunque de acuerdo con los rayos-x el material es amorfo, es probable que ya comiencen a estar presentes nanocristales precursores de la fase cristalina  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ . En la tabla se aprecia que, a medida que va aumentando la temperatura, el área superficial va disminuyendo.

**Tabla XV. Área superficial de las muestras calcinadas de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método sol-gel.**

$\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	Área superficial		
	Sol gel		
	400°C	600°C	800°C
Ref [43]	117.83	49.3	9.37
* En este trabajo	69.56	36.36	7.76



### 3.3.7. Análisis de energía de banda prohibida de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ .

En la **tabla XVI**, se muestran los valores de energía de banda prohibida de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por sol-gel.

**Tabla XVI. Valores de energía de banda prohibida de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método sol-gel.**

<b>Energía de banda prohibida (Eg)</b>			
<b><math>\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}</math></b>	<b>400°C</b>	<b>600°C</b>	<b>800°C</b>
<b>Ref [43]</b>	3.48	3.44	3.37
<b>* En este trabajo</b>	3.42	3.41	3.34

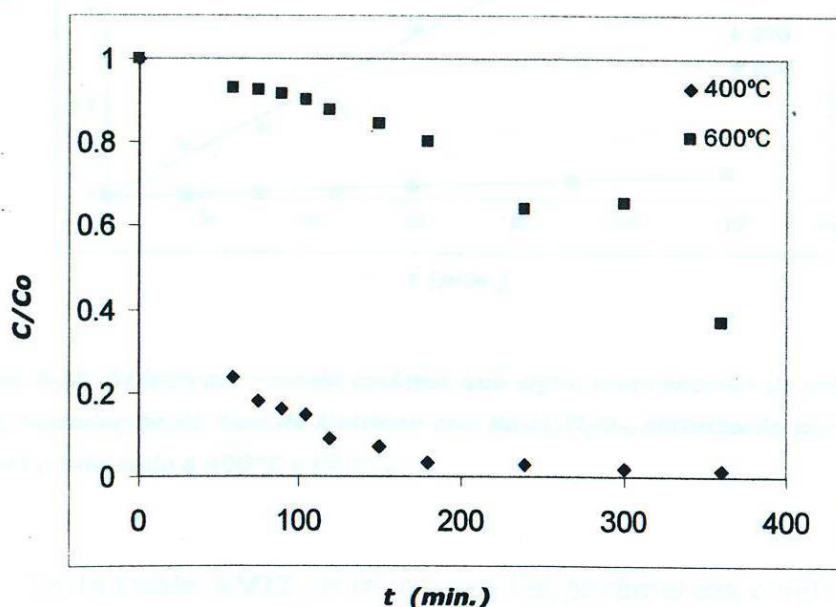
Los valores de Eg obtenidos indican que el material presentará su mejor actividad fotocatalítica bajo radiación ultravioleta.

### 3.3.8. Pruebas fotocatalíticas de la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizada por el método sol-gel, en la degradación de Azul de Metileno.

En la **figura 3-27** se muestra la evolución de la concentración del colorante de Azul de Metileno con respecto al tiempo, utilizando radiación ultravioleta de  $\lambda=254$  nm, con una intensidad de 1,600 mw/cm<sup>2</sup>. Para este experimento, se preparó una solución acuosa de 30 ppm de Azul de Metileno y se agregó una cantidad de 150 mg de la muestra de  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  utilizada como fotocatalizador, y 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como iniciador de la reacción. La solución se dejó en agitación constante durante 60 minutos para que ocurriera la

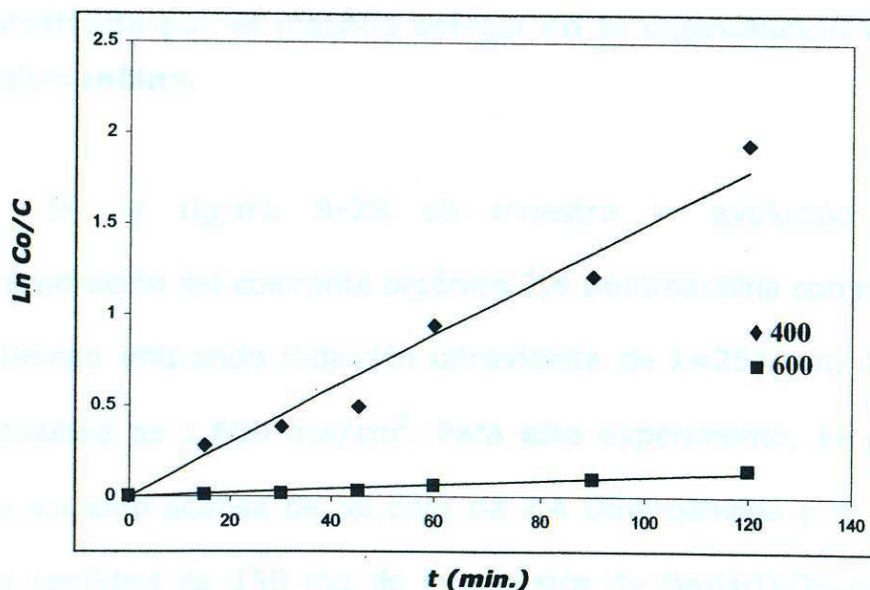
adsorción. Una vez transcurrido la hora de adsorción, se procedió a encender la lámpara de luz ultravioleta y a tomar alícuotas de la solución cada 15 minutos durante 1 hora, cada 30 minutos en la siguiente, y cada 60 minutos en las siguientes 2 horas, por lo que la solución fue irradiada en total por 4 horas.

La prueba fotocatalítica completa tuvo una duración de 5 horas, incluyendo la hora de adsorción. De acuerdo con el comportamiento de la curva de evolución de la concentración, del contaminante con respecto al tiempo, la muestra calcinada a 400°C presentó una variación considerable en su concentración a medida que avanza el tiempo. Sin embargo, esta variación ocurre debido a la adsorción que presenta el fotocatalizador, al estar en contacto con la solución de Azul de Metileno.



**Figura 3-27. Evolución de la concentración de Azul de Metileno en la reacción de degradación  $Ba_3Li_2Ti_5O_{20}$  sintetizado por el método sol-gel.**

El cálculo de los parámetros cinéticos se llevó a cabo utilizando los datos de la gráfica mostrada en la **figura 3-27**; para ello se utilizó como concentración inicial la concentración que presenta la solución, una vez transcurrido el tiempo de adsorción. De acuerdo con el comportamiento de las curvas observado en esta figura, la cinética de degradación fotocatalítica de Azul de Metileno con la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  preparada por sol-gel y calcinada a  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  se ajusta a un modelo cinético de una reacción de primer orden, ver la **figura 3-28**.



**Figura 3-28.** Gráfico del modelo cinético que sigue una reacción de primer orden en la degradación de Azul de Metileno con  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método sol-gel y calcinado a  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .

En la **tabla XVII** se muestran los parámetros cinéticos de la degradación de Azul de Metileno, con  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el



método sol-gel. Se calculó el valor de la constante de velocidad,  $k$ , y el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ .

**Tabla XVII. Parámetros cinéticos en la degradación de Azul de Metileno con  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  sintetizado por sol-gel.**

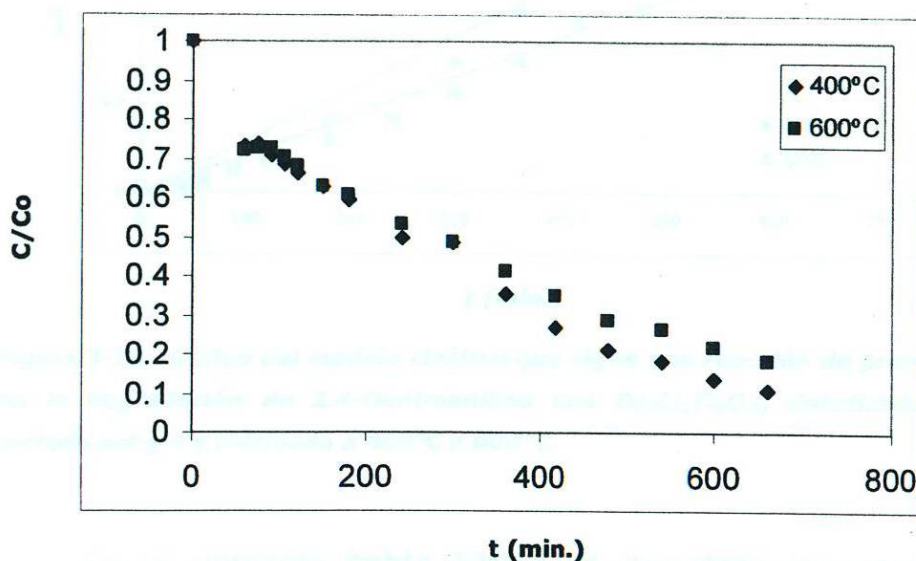
<b>Parámetros cinéticos</b>		
<b><math>Ba_3Li_2Ti_8O_{20}</math></b>	<b>Sol gel</b>	
	<b><math>k</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>t_{1/2}</math> (min)</b>
<b>400°C</b>	0.0149	46
<b>600°C</b>	0.0011	630

### 3.3.9. Pruebas fotocatalíticas de la fase $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizada por el método sol-gel en la degradación de 2,4-Dinitroanilina.

En la **figura 3-29** se muestra la evolución de la concentración del colorante orgánico 2,4 Dinitroanilina con respecto al tiempo utilizando radiación ultravioleta de  $\lambda=254$  nm, con una intensidad de  $1,600 \text{ mw/cm}^2$ . Para este experimento, se preparó una solución acuosa de 30 ppm de 2,4 Dinitroanilina y se agregó una cantidad de 150 mg de la muestra de  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  utilizada como fotocatalizador, y 1 ml de  $H_2O_2$  como iniciador de la reacción. La solución se dejó en agitación constante durante 60 minutos para que ocurriera la adsorción. Una vez transcurrida la hora de adsorción, se procedió a irradiar la solución con luz ultravioleta y a tomar alícuotas de la solución cada 15 minutos durante 1 hora, cada 30 minutos en la siguiente hora, y cada 60 minutos en las

siguientes 7 horas, por lo que la solución, fue irradiada en total por 9 horas.

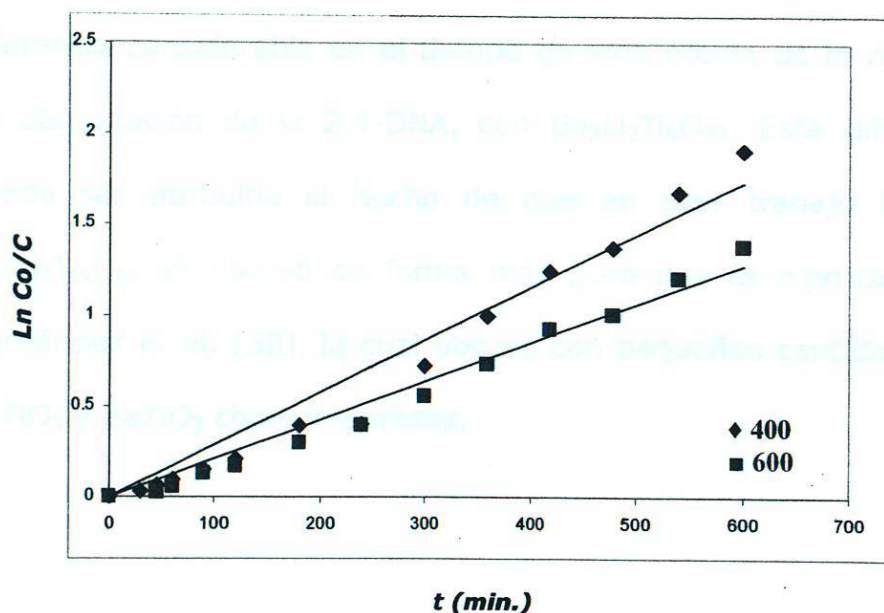
La prueba fotocatalítica completa tuvo una duración de 10 horas incluyendo la adsorción. De acuerdo con el comportamiento de la curva de evolución de la concentración del contaminante con respecto al tiempo, las muestras calcinadas a 400°C y 600°C presentaron una similitud considerable en su concentración a medida que avanza el tiempo. Esta variación ocurre debido a la adsorción que presenta el fotocatalizador al estar en contacto con la solución de 2,4-Dinitroanilina.



**Figura 3-29. Evolución de la concentración de 2,4-Dinitroanilina en la reacción de degradación  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  sintetizado por el método sol-gel.**

El cálculo de los parámetros cinéticos se llevó a cabo utilizando los datos de la gráfica mostrada en la **figura 3-30**, para

ello se utilizó como concentración inicial la concentración que presenta la solución una vez transcurrido el tiempo de adsorción. De acuerdo al comportamiento de las curvas observado en esta figura, la cinética de degradación fotocatalítica de 2,4-Dinitroanilina con la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  preparada por sol-gel y calcinada a  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  se ajusta a un modelo cinético de una reacción de primer orden.



**Figura 3-30.** Gráfico del modelo cinético que sigue una reacción de primer orden en la degradación de 2,4-Dinitroanilina con  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método sol-gel y calcinado a  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .

En la siguiente **tabla XVIII** se muestran los parámetros cinéticos de la degradación de 2,4-Dinitroanilina, con  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por el método sol-gel. Se muestran los valores de la constante de velocidad,  $k$ , y el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$  a las temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .



**Tabla XVIII. Parámetros cinéticos en la degradación de 2,4-Dinitroanilina con  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizado por sol-gel.**

<b>Parámetros cinéticos</b>			
	<b>Sol-gel</b>		
	<b><math>T(^{\circ}\text{C})</math></b>	<b><math>k \text{ (min}^{-1}\text{)}</math></b>	<b><math>t_{1/2} \text{ (min)}</math></b>
<b><math>\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}</math></b>	<b>400</b>	0.0028	247
	<b>600</b>	0.0021	330
<b>Ref [43]</b>	<b>400</b>	0.032	54
	<b>600</b>	0.072	24

Como pudo observarse en la tabla anterior, existe una diferencia considerable en el tiempo de vida media de la reacción de degradación de la 2,4-DNA, con  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ . Esta diferencia puede ser atribuida al hecho de que en este trabajo la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  se obtuvo de forma más pura que la reportada por Hernández et al. [38], la cual obtuvo con pequeñas cantidades de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$  como impurezas.

### 3.4. Comparación de la eficiencia fotocatalítica entre las 3 fases isoestructurales, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizadas por sol-gel.

Los resultados de las pruebas fotocatalíticas de la reacción de degradación de Azul de Metileno utilizando las 3 fases isoestructurales,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , se muestran en la **tabla XIX**.

**Tabla XIX. % Adsorción y % Degradación de la reacción de degradación fotocatalítica de Azul de Metileno con  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizados por sol-gel.**

Fase	Temperatura (°C)	% Adsorción	% Degradación
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	400	95.87	2.13
	600	9.23	80.09
$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	400	77.59	13.79
	600	3.52	85.54
$\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	400	76.31	22.22
	600	7.14	55.79

De acuerdo con los valores mostrados en la tabla anterior, en todos los casos la mejor eficiencia fotocatalítica en la reacción de degradación de Azul de Metileno se registró con las fases sintetizadas y calcinadas a 600°C. Sin embargo se debe resaltar el hecho de que tanto la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  como  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  lograron una degradación mayor que el 80%, mientras que con la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  se alcanzó una degradación del 50%, aproximadamente.

Tomando en cuenta que las fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  como  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  presentaron similares valores de área superficial y  $E_g$ , a diferencia de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  que presentó valores un poco superiores, véase **tabla XX**, se puede inferir que en este caso el ordenamiento de los octaedros de la estructura cristalina de las fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ , juega un papel muy importante en la actividad fotocatalítica de estos materiales, pues aún y cuando la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  presenta una estructura cristalina similar, la presencia de elementos de gran tamaño como es el bario, provoca una mayor distorsión de los octaedros, afectando los enlaces entre los átomos Ti-O.

Lo anterior provoca una disminución en su actividad fotocatalítica, sin importar que este compuesto presente una mayor área superficial y valor de  $E_g$  que las fases antes mencionadas y que, de acuerdo con datos bibliográficos, son los parámetros principales que afectan la actividad fotocatalítica.

**Tabla XX. Comparación de los valores de área superficial y  $E_g$  de las fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizados por sol-gel**

Fase	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Energía de banda prohibida, $E_g$ (EV)
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	400	86.17	3.46
	600	31.3	3.5
$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	400	80.5	3.48
	600	31.11	3.2
$\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	400	69.56	3.23
	600	36.36	3.56



Con la información recopilada de las pruebas fotocatalíticas y con base en los parámetros cinéticos obtenidos, que se muestran en la **tabla XXI**, se tiene en este caso una influencia considerable en la actividad fotocatalítica, por parte de la estructura cristalina de la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , la cual a  $600^\circ\text{C}$  ya está presente y con la presencia de zirconio se tiene mayor degradación que con la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  en la reacción de degradación de Azul de Metileno, bajo luz ultravioleta.

**Tabla XXI. Parámetros cinéticos de la reacción de degradación fotocatalítica de Azul de Metileno, con  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  sintetizados por sol-gel.**

Fase	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Constante de velocidad, $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Tiempo de vida media, $t_{1/2}$ (min)
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	400	0.0047	147
	600	0.0081	85
$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	400	0.0049	141
	600	0.0131	53
$\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	400	0.0149	46
	600	0.0011	630

## **CAPÍTULO 4**

### **CONCLUSIONES**

- \* Se ha logrado la síntesis por sol-gel, de tres compuestos cerámicos semiconductores puros, los cuales son isoestructurales y cuyas fórmulas generales son:  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ .
- \* Es posible que la obtención de las fases puras se hayan visto favorecidas por el uso de un precursor como el isopropóxido de titanio, el cual tiene un peso molecular menor que el butóxido correspondiente.
- \* Las diferencias de los parámetros estructurales de los 3 compuestos sintetizados se determinaron a través del refinamiento de sus estructuras por el método de difracción de rayos-x en polvos apoyado en el método de Rietveld. Estas fases cristalizan en el sistema monoclinico cuyo grupo espacial es  $C12/m1$ .

\* La morfología de las fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  es de microfibrillas de tamaños aproximados a 1 micra, mientras que la de la fase  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  son partículas densas en tamaños menores a una micra. Tal vez, la presencia del ión Bario, el cual es un átomo más grande que el ión sodio, haya influido en el tipo de morfología.

\* La degradación de Azul de Metileno con la fase de  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  calcinada a  $400^\circ\text{C}$  mostró buena eficiencia fotocatalítica, teniendo un tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) de 46 minutos, probablemente porque a esta temperatura se tiene un material prácticamente amorfo.

\* La presencia del zirconio dentro de la fase binaria  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  retardó la cristalización de la fase hasta los  $800^\circ\text{C}$ , a lo que se le ha atribuido su mejor actividad fotocatalítica, logrando un tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) de 53 minutos.

\* Se logró una degradación mayor al 80% de Azul de Metileno mediante el proceso fotocatalítico, utilizando como fotocatalizador el  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ , bajo luz ultravioleta.



\*Se logró una degradación mayor al 60% de 2,4-Dinitroanilina mediante el proceso de fotocátalisis, utilizando  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$  como fotocatalizador.

\* Se determinó que tanto las reacciones de degradación de Azul de Metileno como de la 2,4-Dinitroanilina utilizando como fotocatalizadores  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ , siguen el comportamiento de una reacción de primer orden.

\*Actualmente se está estudiando la fase pura de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  preparada por sol-gel en la reacción de conversión del agua para generar  $\text{H}_2$  como fuente de energía alterna.

## REFERENCIAS

1. Machiwa, Praxeda K. Physics & Chemistry of the Earth, **Vol. 28**, (2003), Issue 20-27, p1111
2. Stackelberg, Paul E.; Gibbs, Jacob; Furlong, Edward T.; Meyer, Michael T.; Zaugg, Steven D.; Lippincott, R. Lee. Science of the Total Environment, **Vol. 377** Issue 2/3, (2007), p255-272
3. Muñoz, Ivan; Peral, Jos; Antonio Ayllón, Jos; Malato, Sixto; José Martin, Maria; Yves Perrot, Jean; Vincent, Martin; Domènech, Xavier. Environmental Engineering Science, (2007), **Vol. 24** Issue 5, p638-651
4. Fuentes, Ana; Lloréns, Mercedes; Sáez, José; Aguilar, Isabel; Ortuño, Juan F.; Meseguer, Victor F.. Journal of Hazardous Materials, **Vol. 108** Issue 3, (2004), p161, 9p
5. Schröder, Thomas J.; Hiemstra, Tjisse; Vink, Jos P. M.; van der Zee, Sjoerd E. A. T. M.. Environmental Science & Technology, **Vol. 39**, (2005), p7176-7184
6. Sirianuntapiboon, Suntud; Ungkaprasatcha, Ongorn. Bioresource Technology, **Vol. 98** Issue 14, (2007), p2749-2757, 9p
7. Cai, Quan-Ying; Mo, Ce-Hui; Wu, Qi-Tang; Zeng, Qiao-Yun; Katsoyiannis, Athanasios. Chemosphere, **Vol. 68** Issue 9, (2007), p1751-10762
8. J.P. Scott y D.F. Ollis, Environ. Progress, **Vol. 14**, (1995), 88-103

9. Thomas F. Hess and Paul S. Schrader., Journal of Environmental Quality, **Vol. 31**, (2002), p736-744
10. I Akmehmet Balcio\_Glu, Merih Otker. Turkish J. Eng. Env. Sci. **Vol. 28**, (2004), p325- 331
11. J.M. Herrmann, in F. Jansen, R.A. van Santen (Eds.) Imperial Colege Press, Catalytic Science Series, **Vol. 1**, London, ( Chapter 9), (1999), p171-194
12. M. Schiavello (Ed.), Photocatalysis and Environment. Trends and applications, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, (1988)
13. N. Serpone, E.Pelizzetti (Eds), Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Wiley / Interscience, N.Y. (1989)
14. J.M. Herrmann, C.Guillard, P. Pichat, Catal. Today, **Vol.1**, (1993), p77
15. H.A. Al-Ekabi, D. Ollis (Eds), Photocatalytic Purification and Treatment of Water And Air, Elsevier Amsterdam, (1993)
16. D.W. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N Serpone, R.G.Zeep, G.R. Helz, D.G. Crosby, F.L. Lewis ( Publishers), Boca Raton, (1994), p. 261
17. C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, Waste Management, **Vol.13**, (1993), p361-377
18. US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA625/R-98/004, (1998).



19. The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996)
20. J.R. Bolton y S.R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry", G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, (1994), p467-490
21. A.-Yasunobu Inoue et. Al.; J. Phys. Chem. **Vol. 95**, (1991), p4059-4063
22. Ishihara, T.; Nishiguchi, H.; Fukamachi, K.; Takita, Y. J Phys. Chem. B, **Vol. 103**, 1, (1999), p1-3.
23. Kakuta, N. et. Al. T. Phys Chem. B, **Vol. 103**, (1999), p5917.
24. Kudo A. et. Al.; J. Am. Chem. Soc., **Vol. 121**, (1999), p11459-11467.
25. Fujishima A., Rao N. T., Tryk D. A.; J. of Photochemistry and Photobiology Reviews, **Vol. 1**, (2000), p1-21
26. Kudo A., Kato H., Nakagawa S.; J. Phys. Chem. B, **Vol. 104**, (2000), p571-575
27. Tokunaga S., Kato H., Kudo; Chem. Mater., **Vol. 13**, (2001), p4624-4628
28. Kato H., Kudo A.; J. Phys. Chem. B, **Vol. 106**, (2002), p5029-5034

29. Kato H., Kudo A.; J. Phys. Chem. B, **Vol. 105**, (2001), p4285-4292
30. Ikarashi K., Sato J., Kobayashi H., Saito N., Nishiyama H., Inoue Y.; J. Phys. Chem. B, **Vol. 106**, (2002), p9048-903
31. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". Chem. Rev., **Vol. 95**, (1995), p69-96
32. Fox Marye Anne and Dulay Maria T. Heterogeneous Photocatalysis Chem. Rev., **Vol. 93**, (1993), p341-357
33. Luo Hongmei, Takata Tsuyoshi, Lee Yungi, Zhao Jinfeng, Domen Kazunari, and Yan Yushan; Chem. Mater. **Vol. 16**, (2004), p846-849
34. Takata T.; Tanaka, A.; Jara, M.; Kodo, J.; Domen, K. Catal. Today, **Vol. 44**, (1998), p17.
35. López Tessy, Sánchez E. and Tzopantzi F.; Journal and sol-gel Science and Technology, **Vol. 22**, (2001), p99 -107
36. Mills A. and Valenzuela M.A.; Revista Mexicana de Física, **Vol. 50**, (3), (2004), p287-296
37. Torres-Martinez L. M.; Hernandez A., Adv. In Tech. of mat. And mat. Proc. J. (ATM), **Vol. 6**, [2], (2004), p184-191
38. Ortega Lara Wendi de Lourdes. Tesis maestría, UANL Febrero (2003).

39. Garza-Tovar Lorena L., Torres-Martínez Leticia M.\*, et. Al.  
Materials Science Forum, 486-487, (2005), p. 57-60
40. Hernandez A., Torres-Martinez L. M.; Mater letters, **Vol. 45**,  
(2000), p340-344
41. Hernandez A., Torres-Martinez L. M.; Materials letters, **Vol. 54**, (2002), p62-69
42. Dusarrat Christian et. Al., J. Mater Chem., **Vol. 7**(10), (1997),  
p2103-2106.
43. Hernandez A., Torres-Martinez L. M.; J. mater. Chem., **Vol. 12**,  
(2002), p2820-2824.
44. Hernandez A., Torres-Martinez L. M.. CIENCIA UANL, **,VOL. VI**,  
(2003) No. 4
45. Torres-Martínez L., Suckut Claudia, Jimenez Ricardo and West  
Anthony R.. Journal of Materials Chemistry, **Vol. 4**, (1994), p5-8.
46. Ramirez-Salgado Joel & Col.; Journal of the European Ceramic  
Society, **Vol. 24** (2004) p2477-2483.
47. Ogura Shuji, Kohno Mitsuro, Phys. Chem. Chem. Phys., **Vol. 1**,  
(1999), p179-183.
48. Stuve Jhon M.; J. Chem Eng. Data, **Vol. 27**, (1982),p391-392.
49. Papp Szilvia, Korosi Laszló; Journal of solid state Chemistry,  
**Vol. 178**, (2005), p1614-1619.



50. Cheng-Yan Xu, Qi Zhang, Han Zhang, J. AM. CHEM. SOC., **Vol. 127**, (2005), p11584-11585.
- 51-53A.- Chul Han Kwon, Hyunmin Shin, Je Hun Kim. Material Chemistry and Physics, **Vol. 86** (2004) p78-82.
52. Lachleb Hinda, Puzenat Eric, Houas Ammar and Herrmann Jean- Marie. Aplied Catalysis B: Environmental, **Vol. 39** (2002), p75-90
53. Houas Ammar, Lachheb Hinda, Ksibi Mohamed, Elaloui Elimame, Guillard Chantal, Herrman Jean-Marie. Applied Catalysis B: Environmental **Vol.31** (2001), p145-157.
54. Zhang Tianyong, Oyama Toshiyuki, Aoshima Akio, Hidaka Hisao, Zhao Jincai, Serpone Nick. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **Vol.140** (2001), p163-172
55. Tang Junwang, Zou Zhigang, Katagiri Masahiko, Kako Tetsuya, Ye Jinhua. Catalysis Today, 93-95 (2004), p885-889
56. Alinsafi, A.; Evenou, F.; Abdulkarim, E.M.; et. Al. Dyes & Pigments, , **Vol. 74** Issue 2, (2007),p439-445
57. Rutkowski, Thomas; Raschid-Sally, Liqa; Buechler, Stephanie. Agricultural Water Management, **Vol. 88** Issue 1-3, (2007), p83-91
58. Ansari, Mohd Ikram; Malik, Abdul. Bioresource Technology, **Vol. 98**, Issue 16, (2007), p3149-3153, 5p;
59. Healy, M.G.; Rodgers, M.; Mulqueen, J.. Bioresource Technology, **Vol. 98**, Issue 12, (2007), p2268-2281

60. Bukallah, Saeed B.; Rauf, M.A.; AlAli, S.S.. Dyes & Pigments, , **Vol. 74** Issue 1, (2007), p85-87, 3p
61. Zhou, H; Smith, D W. Journal of Environmental Engineering & Science, **Vol. 1** Issue 4, (2002), p247-264, 18p
62. Yoshino M., Kakihana M., Cho W. S., Kato H., Kudo A.; Chem. Mater. **Vol. 14**, (2002), p3369.
63. Bamwenda G. R., Arakawa H.; Solar Energy Materials & Solar Cells 70 (2001) 1-14.
64. Yin J., Zou Z., Ye, J.; J. Phys. Chem. B, **Vol. 107**, (2003), p61-65.
65. Yin J., Zou Z., Ye J.; J. Phys. Chem. B, **Vol.107**, (2003), p4936-4941.
66. Zou Z., Ye J., Sayama K., Arakawa H.; Nature, **Vol. 414**, (2001), p6
67. Kasahara A., Nukumizu K., Takata T., Kondo J. N., Hara M., Kobayashi H., Domen K.; J. Phys. Chem.. B, **Vol. 107**, (2003), p791-797.
68. Takahara Y., Kondo J. N., Takata T., Lu D., Domen K.; Chem. Mater., **Vol. 13**, (2001), p1194-1199.
69. Belver, R. Bellod, S.J. Stewart, et. Al, Applied Catalysis B: Environmental, **Vol. 65**, Issues 3-4, (2006), P309-314

70. Xiaoming Sung, Xing Chen, and Yandong Li. *Inorg. Chem.*, **Vol. 41**, (2002), p4996- 4998.
71. Gonzalez R.D., Lopez T., and Gomez R., *Cat. Today*, **Vol. 35**, 1997, p293
72. Yamashita Y., Yoshida K., Kakihana M., Ushida S., Sato T.; *Chem. Mater.*, **Vol. 11**, (1999), p61-66.
73. Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994
74. T. López, A. Hernández, X. Bokhimi, L. Torres-Martínez, A. García, and G. Pecchi; *Journal of Materials Science*, **Vol. 39**, (2004), p565-570.



